

WIRKMECHANISMEN ANORGANISCHER SEKUNDÄRROHSTOFFE IN SILICATKERAMISCHEN MASSEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde,

Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Anja Schwarz-Tatarin

- Gutachter:
1. Prof. Dr.-Ing. habil. Jochen Stark
 2. Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Heyder
 3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps
 4. Prof. Dr. rer. nat. Liselotte Schebek

Die öffentliche Disputation fand am 21.04.2009 im Weimar statt.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meines Promotionsstudiums im Rahmen der Graduiertenförderung des Freistaates Thüringen sowie während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar. Die Ergebnisse basieren zum Teil auf dem durch die Arbeitsgemeinschaft industrielle Forschung (AiF) geförderten Projektes *Grundlegende Untersuchungen zur Beeinflussung der Stoffbildungsprozesse baokeramischer Gefüge durch den Einsatz von Sinterhilfsmitteln*.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. habil. Jochen Stark für die Möglichkeit zur Promotion sowie für die Freiräume bei der Gestaltung des Themas. Mein besonderer Dank gilt weiterhin Frau Dr.-Ing. Sabine Freyburg für die fachlichen Anregungen und Diskussionen sowie die moralische Unterstützung und Motivation.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Heyder, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps und Frau Prof. Dr. rer. nat. Liselotte Schebek danke ich für das Interesse und die Begutachtung der Arbeit.

Des Weiteren möchte ich allen Mitarbeitern des F. A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, der Professuren Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung, Bauchemie, Bodenmechanik und Angewandte Mathematik sowie des Erdbebenzentrums des Instituts für Konstruktiven Ingenieurbau danken, die mich bei der Durchführung von Messungen, aber auch durch fachliche und motivierende Gespräche unterstützt haben.

Allen Probelesern und Probezuhörern danke ich für die ehrliche Kritik.

Für den jederzeit gewährten Rückhalt und die Geduld möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders bei meinem Mann René bedanken.

Anja Schwarz-Tatarin

Weimar, Juni 2009

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort.....	I
Inhaltsverzeichnis.....	III
Verwendete Abkürzungen	VII
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Theoretischer Hintergrund.....	3
2.1 Rheologie und Verarbeitungseigenschaften keramischer Massen	3
2.1.1 Struktur und Eigenschaften der Tonminerale.....	3
2.1.2 Wechselwirkungen zwischen Tonmineralpartikeln	5
2.1.3 Wechselwirkungen zwischen Tonmineralpartikeln und Zusätzen	6
2.1.4 Rheologie keramischer Suspensionen und Massen	7
2.1.5 Verfahren zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens	9
2.2 Sinterverhalten silicatkeramischer Massen	11
2.3 Einsatz von Naturstein- und Glasmehlen in silicatkeramischen Massen	15
3 Umweltrelevante Aspekte zur Herstellung keramischer Erzeugnisse	19
3.1 Energie- und Rohstoffbedarf	19
3.2 CO ₂ -Emissionen und Emissionsrechtehandel.....	21
3.3 Materialintensitäten und -effizienz	22
4 Materialien.....	25
4.1 Tonrohstoffe.....	25
4.1.1 Kaolinitischer Ton (Ton A)	25
4.1.2 Illitischer Ton (Ton B).....	28
4.1.3 Ton mit quellfähigen Dreischichtsilicaten (Ton C)	29
4.1.4 Erdalkalicarbonatreicher Ton (Ton D)	30
4.2 Zusatzstoffe	31
4.2.1 Natursteinmehle.....	31
4.2.2 Glasmehle und glashaltige Zusatzstoffe.....	36
4.3 Aufbereitung der Ausgangsstoffe	42
4.4 Extrusionsmassen und Prüfkörper zur Bestimmung der Scherbeneigenschaften	43

5	Verfahrensweisen und Methoden.....	45
5.1	Stoffliche Charakterisierung der Ausgangsstoffe	45
5.1.1	Chemische Analyse und wasserlösliche Ionen	45
5.1.2	Röntgendiffraktometrie	45
5.1.3	Infrarotspektroskopie (FTIR).....	46
5.1.4	Granulometrische Parameter	46
5.1.5	Rasterelektronenmikroskopie	47
5.1.6	Anmachwasserbedarf und Quellvermögen.....	47
5.1.7	Oberflächenspannung.....	48
5.1.8	Kationenaustauschkapazität (KAK) und austauschbare Kationen	48
5.1.9	Simultane Thermische Analyse (STA).....	49
5.2	Bestimmung der Verarbeitungseigenschaften und Rheometrie	49
5.2.1	Bestimmung des Anmachwassergehaltes	49
5.2.2	Direkter Scherversuch.....	50
5.2.3	Rotationsrheometrie.....	50
5.2.4	Oszillationsrheometrie	51
5.2.5	Analyse der Porenlösung.....	52
5.2.6	Lösungsangriff der Glasmehle.....	52
5.2.7	Röntgendiffraktometrie	53
5.2.8	Rasterelektronenmikroskopie	53
5.2.9	Bestimmung der Verfestigung infolge chemischer Prozesse	54
5.3	Bestimmung der Scherbeneigenschaften	55
5.3.1	Bestimmung der Schwindung und des Glühverlustes.....	55
5.3.2	Bestimmung der Biegezugfestigkeit.....	55
5.3.3	Bestimmung der Porositätskennwerte durch Wasseraufnahme	55
5.3.4	Quecksilberhochdruckporosimetrie.....	56
5.3.5	Röntgendiffraktometrie	56
5.3.6	Rasterelektronenmikroskopie	57
5.3.7	Wasserlösliche Salze	57
5.4	Wertung der Ergebnisse mit Hilfe mathematischer Modellierung	58
6	Verarbeitungseigenschaften und Rheologie.....	61
6.1	Wirkung von Gesteinsmehlen in ungebrannten silicatkeramischen Massen.....	61
6.1.1	Beeinflussung des Anmachwassergehaltes.....	61
6.1.2	Rheologisches Verhalten plastischer Massen im direkten Scherversuch.....	64
6.1.3	Fließverhalten von Suspensionen im Rotationsrheometer.....	65
6.1.4	Trockenbiegefestigkeit	67
6.1.5	Zusammenfassung.....	69

6.2	Wirkung von Glasmehlen in ungebrannten silikatkeramischen Massen.....	70
6.2.1	Beeinflussung des Anmachwasserbedarfs.....	70
6.2.2	Rheologisches Verhalten plastischer Massen im direkten Scherversuch.....	74
6.2.3	Fließverhalten von Suspensionen im Rotationsrheometer.....	74
6.2.4	Verformungsverhalten und Strukturcharakter von keramischen Massen.....	83
6.2.5	Einflüsse infolge Kationenaustausch und chemischer Prozesse	86
6.2.6	Trockenbiegefestigkeit.....	92
6.2.7	Zusammenfassung.....	94
7	Scherbeneigenschaften	95
7.1	Beeinflussung der Scherbeneigenschaften durch Gesteinsmehle	95
7.1.1	Schwindung	95
7.1.2	Scherbenfestigkeit.....	97
7.1.3	Porositätskennwerte und Gefügeentwicklung.....	99
7.1.4	Phasenreaktionen.....	103
7.1.5	Zusammenfassung.....	108
7.2	Beeinflussung der Scherbeneigenschaften durch Glasmehle	109
7.2.1	Schwindung	109
7.2.2	Scherbenfestigkeit.....	110
7.2.3	Porositätskennwerte und Gefügeentwicklung.....	113
7.2.4	Phasenreaktionen.....	116
7.2.5	Zusammenfassung.....	121
8	Materialintensitätsanalyse.....	125
8.1	Prozessketten infolge des Einsatzes von Sekundärrohstoffen zur Herstellung keramischer Erzeugnisse	125
8.2	Beispiel: Herstellung von dichten keramischen Erzeugnissen für den Außenbereich unter Einsatz des Diabasmehles S2.....	127
8.2.1	Veränderte Prozessketten und Datenerhebung	127
8.2.2	Berechnung der Ressourcenverbräuche und Interpretation der Ergebnisse	129
8.2.3	Systemgrenzen und Berechnungsgrundlagen	131
9	Zusammenfassung.....	133
	Referenzen.....	137
	Anlagen	149

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

AES-Glas	Alkali-Erdalkali-Silicat-Glas	ρ	Reindichte [g/cm ³]
Aw	Anmachwasserbedarf [M.-%]	ρ_{roh}	Rohdichte [g/cm ³]
Aw ₂	Anmachwasserbedarf für ein Stauchverhältnis von 2 nach dem Pfefferkorn-Verfahren	Rwp	R-weighted pattern; Maß für die Qualität der Rietveld-Strukturverfeinerung
BET	Brunauer, Emmett, Teller	REM	Rasterelektronenmikroskopie
BT	Brenntemperatur [°C]	STA	Simultane Thermische Analyse
BZF	Biegezugfestigkeit [N/mm ²]	v_{AH}	Aufheizgeschwindigkeit [K/min]
CCl ₄	Tetrachlorkohlenwasserstoff	WA	Wasseraufnahme [M.-%]
Cu-Trien	Kupfertriethylentetramin	WL	Wechselagerung
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek	XRD	Röntgendiffraktometrie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie	y_{Reg}	durch Regression errechnete Zielgröße
GOF	Goodness of fit; Maß für die Qualität der Rietveld-Strukturverfeinerung	ZS	Zusatzstoff
GS	Gesamtschwindung [%]	Mineralphasen	
Hg-Porosimetrie	Quecksilberhochdruckporosimetrie	A	Albit (NaAlSi ₃ O ₈)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (engl. für: Emissionspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas)	Ak	Akermanit (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)
KAK	Kationenaustauschkapazität [meq / 100 g]	AmP	Amorphe Phasen [M.-%]
KSP-Fraktion	Keramik-Stein-Porzellan: Restfraktion bei der Glasaufbereitung	Ana	Anatas (TiO ₂)
M	Metall	And	Andesin ((Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈)
M.-%	Masse-%	AnO	Anorthoklas ((Na,K)[AlSi ₃ O ₈])
MI	Material-Input	Ant	Anorthit (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)
MIPS	Material-Input pro Serviceeinheit	Aug	Augit (Ca,Mg,Fe,Ti,Al)(Si,Al) ₂ O ₆
MIT	Materialintensität	Bio	Biotit K(Mg,Fe ²⁺ ,Mn ²⁺) ₃ [(OH,F) ₂ (Al,Fe ³⁺ ,Ti ³⁺)Si ₃ O ₁₀]
n.b.	nicht bestimmt	Cal	Calcit (CaCO ₃)
OF	Oberfläche	Chl	Chlorit ((Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈)
oP	offene Porosität [Vol.-%]	Cor	Korund (Al ₂ O ₃)
$r_{50\%}$	mittlerer Porenradius [µm]	Cr	Cristobalit (SiO ₂)
		D	Diopsid (CaMgSi ₂ O ₆)
		Dol	Dolomit (CaMg(CO ₃) ₂)
		En	Enstatit (MgSiO ₃)

Ep	Epidot ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$)	Ri	Ringwoodit ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)
Es	Esseneit ($\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$)	San	Sanidin (KAlSi_3O_8)
Fo	Forsterit (Mg_2SiO_4)	Sp	Spinell (MgAl_2O_4)
Fs	Feldspat	Wol	Wollastonit (CaSiO_3)
Ge	Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)		
Gl	Glimmer	Ausgangsstoffe	
Hem	Hämatit (Fe_2O_3)	Ton A	Kaolinitischer Ton
Ill	Illit $(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O,OH})_2$	Ton B	Illitisch-kaolinitischer Ton
Kao	Kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$)	Ton C	Ton mit quellfähigen Tonmineralanteilen
Mas	Magnesit ($\text{Mg}[\text{CO}_3]$)	Ton D	Erdalkalicarbonatreicher Ton
Mat	Magnetit (Fe_3O_4)	G1	Behälterglas
Mk	Mikroklin (KAlSi_3O_8)	G2	Flachglas
Mon	Montmorillonit $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$	G3-1	alkalifreies, grobes Borosilicatglas
Ms	Muskovit $(\text{KAl}_2[(\text{OH,F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}])$	G3-3 / G3-4	alkalifreie, feine Borosilicatgläser
Mul	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)	G4	Flachglas-Schleifmehl
Nat	Natisit ($\text{Na}_2(\text{TiO})\text{SiO}_4$)	G6-1	KSP-Fraktion (grob)
Ne	Nephelin ($(\text{K,Na})\text{AlSiO}_4$)	G6-2	KSP-Fraktion (fein)
O	Orthoklas (KAlSi_3O_8)	S1-2	Granodioritsand
Pal	Palygorskit $(\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8)$	S1-1	Granodioritmehl
Par	Pargasit $((\text{Na,K})\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{23})$	S1-6	feingemahlenes Granodioritmehl
Phl	Phlogopit $(\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2)$	S2	Diabasmehl
Ps	Pseudobrookit ($(\text{Fe}_2\text{TiO}_5)$)	S3	Grauwacke-Filterstaub
Py	Pyrit (FeS_2)	S4	Gesteinsmischung (Filterpressenmaterial)
Qtz	Quarz (SiO_2)	S5	Granitmehl (Filterpressenmaterial)

1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Keramische Baustoffe stellen bewährte, ästhetisch ansprechende und dauerhafte Baustoffe dar. Sie können als ökologisch wertvoll, gesund und wirtschaftlich eingestuft werden (Wagner et al. 1998). Im Jahr 2006 betrug der Anteil der Branchen Ziegel, feuerfeste keramische Werkstoffe sowie keramische Wand- und Bodenfliesen bzw. -platten am Gesamtumsatz der deutschen Baustoffindustrie zusammen etwa 17,5 %, was etwa 4,6 Mrd. Euro entspricht (BV Baustoffe – Steine und Erden e. V. 2007a, b).

Der größte Teil der Herstellungskosten entfällt dabei auf die Bereitstellung von Energie, vor allem in Form von Prozesswärme. Der mittlere Energiebedarf zur Herstellung von Ziegelerzeugnissen beläuft sich nach Junge (2002) auf etwa 2040 kJ/kg (s. a. Kapitel 3.1). Steigende Energiekosten sowie zunehmend knapper werdende Energieträger lassen daher in den kommenden Jahrzehnten steigende Herstellungskosten erwarten. Hinzu kommt, dass die Nutzung von Primärrohstoffen¹, d. h. von natürlichen Ressourcen unweigerlich mit Umweltveränderungen und infolgedessen mit Folgekosten wie beispielsweise zur Renaturierung stillgelegter Tonlagerstätten verbunden ist. Daher werden Überlegungen zur Energieeinsparung und zur Ressourceneffizienz die keramische Industrie auch in Zukunft maßgeblich beschäftigen.

Gleichzeitig fallen in anderen Industriezweigen Rückstände² bzw. Reststoffe an, die keiner weiteren Verwendung zugeführt und kostenintensiv deponiert werden. Neben ökonomischen Gesichtspunkten ist eine Deponierung auch vor dem Hintergrund einer nachhaltigen Lebens- und Wirtschaftsweise kritisch zu hinterfragen. Teilweise erfolgt bereits eine Wiederverwertung solcher Reststoffe in anderen Industriezweigen (Sekundärrohstoffe³). Damit entstehen wiederum komplexe Stoffströme, die es erfordern, jeden Prozess in der Stoffstromkette, d. h. Erfassung, Sortierung, Aufbereitung, Transporte usw. und den mit ihm verbundenen Aufwand zu berücksichtigen (BMU 2004).

Zum Einsatz von Sekundärrohstoffen in keramischen Massen, d. h. zur Herstellung keramischer Erzeugnisse wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Diese konzentrieren sich vordergründig auf die Scherbenbildung während des keramischen Brandes und die damit verbundenen Energieeinsparpotenziale. Umfassende Bewertungen der entstehenden Stoffströme wurden dabei nicht vorgenommen. Zudem sind die Wirkmechanismen im Bereich der Verarbeitung und Rheologie bisher nicht betrachtet worden. Damit sind keine Aussagen zu den tatsächlichen Energieeinsparpotenzialen und den Materialaufwendungen im Sinne einer ganzheitlichen Betrachtung möglich.

¹ Primärrohstoffe: stoffliche Ressourcen im Naturzustand, die entnommen werden, um in der Ökonomie genutzt zu werden (z. B. Erze, Mineralien, fossile Energieträger, Biomasse, Boden, Luft und Wasser; Quelle: Schütz & Bringezu 2008)

² Rückstände (engl.: residuals): bezeichnet alle Materialabgaben aus einem System ohne direkten ökonomischen Nutzen. Im Wesentlichen wird der Begriff Rückstände für alle Arten von Materialabgaben an die Umwelt in fester, flüssiger oder gasförmiger Form verwendet. Im Gegensatz dazu bezeichnet der Begriff Reststoffe Emissionen fester Abfälle, zu denen Abraum, Asche, Klärschlamm, REA-Reststoffe und Produktionsabfälle zählen (Schütz & Bringezu 2008).

³ Sekundärrohstoffe: Rohstoffe, die durch Recycling wieder gewonnen werden und als Ausgangsstoffe für neue Produkte dienen (Schütz & Bringezu 2008).

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit liegt daher in der umfassenden Beurteilung des Einsatzes von Sekundärrohstoffen in silicatkeramischen Massen. Als Sekundärrohstoffe wurden Gesteins- sowie Glas- bzw. glashaltige Reststoffe unterschiedlicher Zusammensetzungen gewählt. Diese fallen zum Teil in einer für die keramische Industrie verwertbaren Form, z. B. als Filterstäube, Filterkuchen, Schleifrückstände (Unterkörnungen) an bzw. werden bereits für eine Wiederverwertung aufbereitet, z. B. Sortieren, Aufmahlen bei der Glasaufbereitung.

Die Wirkmechanismen von Glas- und Gesteinsmehlen im Hinblick auf die Rheologie der Massen und deren Verarbeitbarkeit sind weitgehend unbekannt. Deren Klärung ist jedoch aus technisch-wirtschaftlichen Gesichtspunkten zwingend erforderlich, um die Prozesssicherheit bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse zu gewährleisten, wenn derartige Mehle verwendet werden sollen. Nur dann kann der Einsatz solcher Reststoffe wirtschaftlich und ökologisch zielführend gestaltet werden. Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit besteht deshalb in der Formulierung eines stofflichen Modells, das den Einfluss von Glas- und Gesteinsmehlen auf die Rheologie und die Verarbeitbarkeit keramischer Massen abbildet.

Der Zusatz industrieller Sekundärrohstoffe zu natürlich anstehenden Tonrohstoffen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, führt dazu, dass grundsätzlich mehrere Einflussgrößen gleichzeitig variiert werden. Die resultierenden Scherbeneigenschaften lassen sich dadurch nicht unmittelbar auf eine oder mehrere Einflussgrößen zurückführen. Aus diesem Grund soll der Einfluss der eingesetzten Glas- und Gesteinsmehle auf die Scherbeneigenschaften mathematisch beschrieben und gewertet werden, um somit signifikante Einflussgrößen zu bestimmen.

Neben der Wirkungsweise von Sekundärrohstoffen auf die Erzeugniseigenschaften ist es vor dem Hintergrund der Energie- und Materialeffizienz notwendig, umweltrelevante Aspekte zur Herstellung mit in die Betrachtungen einzubeziehen. Deshalb besteht ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit in der ganzheitlichen Einschätzung der infolge des Einsatzes von Sekundärrohstoffen veränderten Stoffströme sowie von möglichen Energie- und Materialeinsparpotenzialen während der Herstellung.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Wirkmechanismen industrieller Sekundärrohstoffe in silikatkeramischen Massen untersucht werden. In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu Struktur und Eigenschaften der Tonminerale, die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit Zusätzen sowie Grundlagen zum Sinterverhalten von Tonen beschrieben. Abschließend wird der Stand der Forschung zum Einsatz von Sekundärrohstoffen in keramischen Massen diskutiert.

2.1 Rheologie und Verarbeitungseigenschaften keramischer Massen

2.1.1 Struktur und Eigenschaften der Tonminerale

Tonminerale sind Schichtsilicate bestehend aus $[M(O,OH)_6]$ -Oktaedern und $[SiO_4]$ -Tetraedern, wobei jede Silicatschicht aus einer Oktaederschicht, die mit ein oder zwei Tetraederschichten kondensiert ist, gebildet wird.

Die Verknüpfung der $[SiO_4]$ -Tetraeder erfolgt über Sauerstoffionen zu einem Netzwerk aus Sechseringen, wobei die freien Spitzen der Tetraeder in eine Richtung weisen. Dabei ist eine isomorphe Substitution der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen möglich. Die Oktaeder sind über Kanten miteinander verknüpft und haben Mg^{2+} -, Al^{3+} -, Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen (M-Ionen) gebunden. Einige M-Positionen können auch unbesetzt sein. Sind in den Oktaederschichten alle Sauerstoffoktaeder mit Mg^{2+} -Ionen besetzt, liegen trioktaedrische Minerale, bei zwei Al^{3+} -Ionen statt drei Mg^{2+} -Ionen dioktaedrische Minerale vor. Die Sauerstoffionen stammen von den Tetraederspitzen.

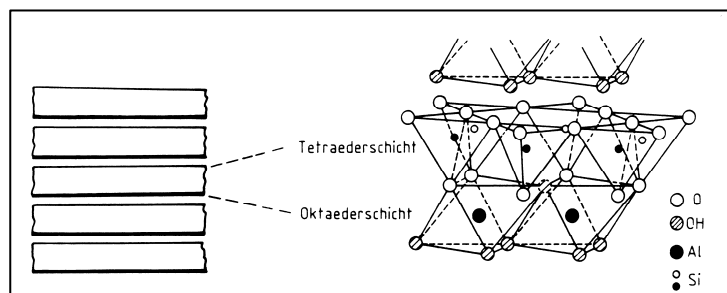


Abbildung 2-1: Struktur des 1:1-Tonminerals Kaolinit (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993)

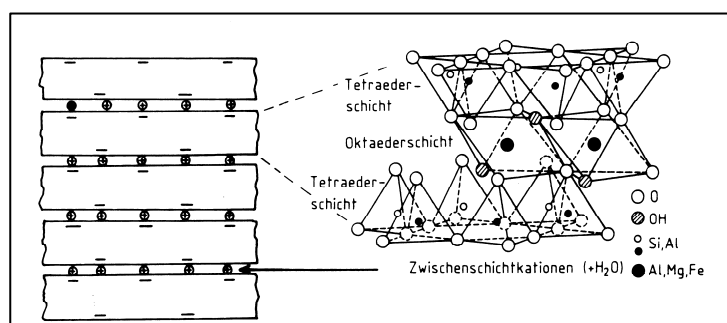


Abbildung 2-2: Struktur von 2:1-Tonmineralen wie Glimmern, Vermiculiten, Smectiten (Lagaly 1986)

Alle Sauerstoffionen, die keiner Tetraederschicht angehören, liegen infolge der Bindung eines Protons als Hydroxidionen vor (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993).

Nach der Art der Schichtenfolge werden Zweischicht-, Dreischicht- und Vierschichtminerale unterschieden (Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2). Bei den **Zweischichtmineralen** (1:1-Tonminerale) wechselt je eine Tetraeder- mit einer Oktaederschicht. Ein Beispiel dafür ist der Kaolinit $\{\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]\}$. Zu den **Dreischichtmineralen** (2:1-Tonminerale) zählen Talk, Pyrophyllit und Glimmer. In diesen Mineralen ist jede Oktaederschicht zu beiden Seiten mit je einer Tetraederschicht kondensiert. Im trioktaedrischen Talk $\{\text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\}$ und im dioktaedrischen Pyrophyllit $\{\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\}$, in denen keine Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen substituiert wurden, sind die Schichten ungeladen. In den Glimmern führt die Substitution von Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen in den Tetraederschichten (tetraedrische Substitution) zu einer negativen Schichtenladung und damit zur Bindung von Zwischenschichtkationen zum Ladungsausgleich. Des Weiteren entstehen negative Schichtenladungen durch oktaedrische Substitution, d. h. in den dioktaedrischen Mineralen sind dreiwertige Metallionen der Oktaederschicht durch zweiwertige, und in den trioktaedrischen Mineralen zweiwertige Metallionen durch einwertige ersetzt (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993). Werden anstelle der Zwischenschichtkationen Einfachschichten aus vernetzten $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ - oder $[\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern, so genannte Oktaederzwischen-schichten, eingelagert, entstehen 2:1-Schichtsilicate, die auch als **Vierschichtminerale** bezeichnet werden. Im Wesentlichen sind dies die Chlorite (Heim 1990, Lagaly & Köster 1993).

Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Bindung von Kationen zwischen den Schichten und an den äußeren Oberflächen, welche sich durch organische oder anorganische Kationen austauschen lassen. Die **Kationenaustauschkapazität** ist abhängig vom pH-Wert und von der Art der Tonminerale. Mit steigendem pH-Wert kommt es zu einer Abnahme der Protonen an den Kantenflächen und damit zu einer Erhöhung des Kationenaustauschvermögens aufgrund erhöhter negativer Ladungen.

Weiterhin besitzen beispielsweise die Kaolinite austauschfähige Kationen nur an den äußeren Oberflächen. Bei Vermiculiten und Smectiten ist das Kationenaustauschvermögen deutlich höher, da es wesentlich durch die Zwischenschichtkationen bestimmt wird. Bei hohen Schichtladungen, wie sie bei Illiten und Glimmern auftreten, sind die Kationen (Kalium) fest in die Silicatschichten eingebunden und können nicht ausgetauscht werden. Lediglich ein Ersatz der Kaliumionen an den äußeren Oberflächen ist möglich (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993).

Da die Zwischenschichtkationen als hydratisierte Kationen vorliegen und diese Hydrathüllen durch weitere Wassermoleküle miteinander verbunden sind, kommt es zur Einlagerung von Zwischenschichtwasser (zwei bis vier Wasserschichten), das in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks reversibel abgegeben und aufgenommen werden kann. Diese **intrakristalline Quellung** führt in Abhängigkeit von der Schichtladung und der vorhandenen Konzentration an Kationen zur Ausbildung von mehr oder weniger großen Schichtabständen. Diese reichen von etwa 1 nm (nahezu wasserfreier Zustand) bis etwa 2 nm für eine tetramolekulare Wasserschicht. Bei Überschreitung der 2nm-Grenze des Schichtabstandes, was in Gegenwart von Alkaliionen bei Schichtladungen von $< 0,6$ eintritt, werden die einzelnen Silicatschichten unabhängig voneinander beweglich und bilden diffuse Ionenschichten. Der quasikristalline Zustand geht verloren (Lagaly 1986).

2.1.2 Wechselwirkungen zwischen Tonmineralpartikeln

Das rheologische Verhalten keramischer Dispersionen und Massen liegt in der Wechselwirkung zwischen den Kanten und Flächen der Tonmineralteilchen begründet. Es werden Flächen/Flächen-, Flächen/Kanten- und Kanten/Kanten-Wechselwirkungen unterschieden (Abbildung 2-3). Die Art und Stärke der Wechselwirkungen ist im Wesentlichen abhängig von der Art und Wertigkeit vorhandener Kationen und Anionen, dem pH-Wert, dem Feststoffgehalt der Suspension sowie der Korngrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der Feststoffpartikel (Lagaly 1986).

Einwertige Kationen wie beispielsweise Na^+ -Ionen bilden um die negativ geladenen Tonmineraloberflächen diffuse Ionenschichten, die zur elektrostatischen Abstoßung der Partikel führen. Durch zweiwertige Kationen findet keine vollständige Abschirmung der negativen Oberflächenladung der Tonmineralteilchen statt, d. h. es werden keine diffusen Ionenschichten um die Tonmineraloberflächen gebildet, was zu Anziehungskräften zwischen den Partikeln infolge der wirkenden van-der-Waals-Kräfte führt. Der Einfluss aus der Überlagerung von elektrostatischer Abstoßung und anziehender van-der-Waals-Kräfte auf die Stabilität von Dispersionen wird in der DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschrieben.

Die Wechselwirkungen mit Kanten sind zusätzlich vom pH-Wert abhängig. In saurer Umgebung sind die Kanten positiv geladen und koagulieren unabhängig von vorhandenen Kationen mit den negativ geladenen Flächen zu T-förmigen Aggregaten, was für die meisten technischen Systeme aufgrund deren höherer pH-Werte keine Rolle spielt. Infolge der negativen Kantenladung bei höherem pH-Wert kommt es zu einem Zerfall der Aggregate. Dann führt die Anwesenheit von Alkaliionen unterhalb bzw. oberhalb einer kritischen Kationenkonzentration zu kolloidalen Dispersionen bzw. zur Koagulation aufgrund resultierender Anziehungskräfte zwischen Kanten/Kanten und Kanten/Flächen (Lagaly 1986).

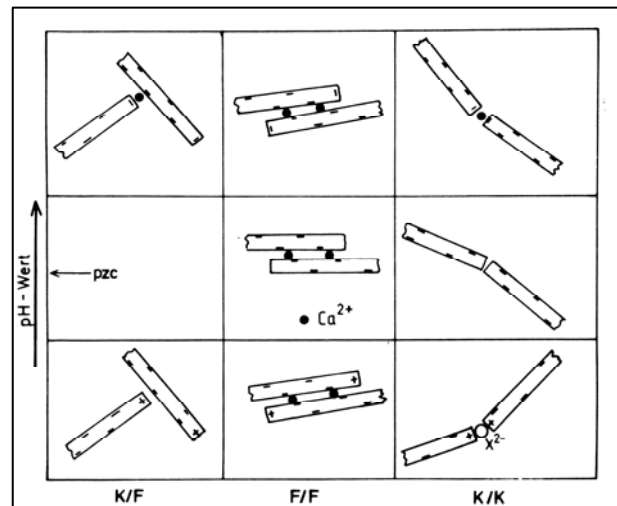


Abbildung 2-3: Wechselwirkungen zwischen Flächen und Kanten von Tonmineralpartikeln in Abhängigkeit vom pH-Wert (Lagaly 1986)

In Abhängigkeit davon, ob überwiegend Kanten/Flächen- oder Flächen/Flächen-Kontakte gebildet werden, liegen in Tonmineralsystemen **Kartenhaus- bzw. Bänderstrukturen** vor. In Ersteren bilden die Tonmineralteilchen aufgrund der Kanten/Flächen-Kontakte ein dreidimensionales Gerüst, in dem die entstehenden Hohlräume mit Flüssigkeit gefüllt sind. Technisch relevant sind solche Systeme, in denen negative Kanten und negative Flächen über Kationen miteinander verbunden sind. Besonders feste Kontakte entstehen mit zweiwertigen Kationen, die keine diffuse Doppelschicht ausbilden (Lagaly 1986).

Daneben sind infolge verschiedener Bedingungen Bänderstrukturen möglich. Aufgrund einer negativen Flächenladung sind beispielsweise Kaolinite in der Lage, durch Ca^{2+} -Ionen über Flächen-/Flächenkontakte Bänder auszubilden. Bei fehlender negativer Flächenladung sind Bänderstrukturen aufgrund von Kanten-/Kantenwechselwirkungen möglich, deren Gerüste jedoch weniger stabil sind. Des Weiteren können Bänder auch durch van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen entstehen (Lagaly 1986).

Das rheologische Verhalten keramischer Massen und Suspensionen wird maßgeblich durch die Ausbildung von Kartenhaus- bzw. Bänderstrukturen bestimmt.

2.1.3 Wechselwirkungen zwischen Tonmineralpartikeln und Zusätzen

Durch Zusätze lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den Tonmineralteilchen beeinflussen. Diese sind von der Größe der Oberfläche, der Mineralart, der Art und Konzentration der in der Lösung befindlichen Ionen sowie der Art der flüssigen Phase abhängig (v. Platen & Winkler 1958, Schön 1970). Als **Verflüssigungs- und Dispergiermittel** kommen überwiegend Natriumphosphate oder neutralisierte Polycarbonsäuren zum Einsatz (Lagaly 1986, Bohlmann 1999, Brühl 2003, Andreola et al. 2004, Penner 2007, Romagnoli & Andreola 2007).

An den Oberflächen von Tonmineralteilchen sind im natürlichen Zustand meist Ca^{2+} -Ionen gebunden. Durch den Austausch der zweiwertigen durch einwertige Kationen wird die Tonmineraloberfläche gleichmäßiger besetzt, was durch das nach außen neutrale Verhalten der Tonmineralteilchen und die damit verbundenen Abstoßungskräfte zu einer Verstärkung der elektrischen Doppelschicht führt. Dadurch wird die Agglomeration verhindert, d. h. die Viskosität der keramischen Masse oder Suspension nimmt ab (Bohlmann 1999, Brühl 2003, Andreola et al. 2004, Rimpel & Rehme 2004, Penner 2007). Um eine gute Verflüssigung (kolloidale Verteilung) zu erhalten, werden üblicherweise Na^+ -Ionen in Form von Soda oder Wasserglas zugesetzt. Günstig ist ein schwach alkalischer pH-Wert, um positive Randladungen und damit Kanten-/Flächenkontakte zu vermeiden. Durch Natriumphosphate kann die Verflüssigung von Tonmineraldispersionen nochmals verbessert werden. Dabei wird, neben dem Zusatz von Na^+ -Ionen und der Erhöhung des pH-Wertes, die negative Randladungsdichte aufgrund der bevorzugten Adsorption vergrößert (Lagaly 1986).

Die Wirkungen von Verflüssigungs- und Dispergiermitteln sind sehr komplex und vom Massenanteil des Tonminerals in der Dispersion, von der Art und dem Mengenverhältnis der Gegenionen (Verhältnis von Na^+ - zu Ca^{2+} -Ionen), vom pH-Wert, von der Salzkonzentration sowie von vorhandenen Beimengungen abhängig (Jasmund & Lagaly 1993, Permien & Lagaly 1995).

Des Weiteren werden in grobkeramischen Massen **Plastifizierungsmittel** zur Steigerung der Bildsamkeit der Massen eingesetzt. Dies kann durch Quellmittel, Netzmittel, temporäre Bindemittel oder Gleithilfsmittel erreicht werden (Bohlmann 1999).

Quellmittel, die auf Polysacchariden basieren, erhöhen durch die Fähigkeit, Wasser einzulagern die Bildsamkeit der Masse. Netzmittel wirken als Tenside, d. h. als oberflächenaktive Substanzen, und führen aufgrund der Verringerung der Oberflächenspannung des Wassers zu einer besseren Benetzung der Massepartikel. Damit wird eine bessere Einlagerung des Wassers in die Schichtsilicate der Tone und zwischen die Tonpartikel, verbunden mit einem verbesserten Aufschluss der Massen mit weniger Anmachwasser erreicht. Zudem beeinflussen solche Zusätze die elektrische Doppelschicht der Tonmineralpartikel, was aufgrund eines veränderten Kationenaustauschs eine zusätzliche Verflüssigung bewirkt (Bohlmann 1999, Rimpel & Rehme 2004).

2.1.4 Rheologie keramischer Suspensionen und Massen

Als Rheologie wird das Fließverhalten beziehungsweise das Verformungsverhalten von Flüssigkeiten, Festkörpern und kolloidalen Systemen unter Einwirkung äußerer Kräfte bezeichnet, wobei Abhängigkeiten von der physikalischen und chemischen Struktur eines Stoffes untersucht werden. Da keramische Systeme aus einer Feststoff- und einer Flüssigkeitskomponente zusammengesetzt sind, liegen sowohl Feststoff- als auch Flüssigkeitseigenschaften nebeneinander vor, d. h. sie zeigen viskoelastisches Verhalten. Dabei beschreibt der elastische Anteil der Viskosität das Festkörperverhalten (Hooke-Modell) und der viskose Anteil das Verhalten der Flüssigkeit (Newton-Modell). Daneben sind bildsame keramische Massen durch plastische Verformungsanteile (St. Venant-Modell) gekennzeichnet.

Keramische Suspensionen

In Abhängigkeit der Verformungsanteile kann das rheologische Verhalten eines viskoelastischen Körpers entweder durch das Maxwell-Modell (viskoelastische Flüssigkeit) oder durch das Kelvin-Voigt-Modell (viskoelastischer Festkörper) beschrieben werden.

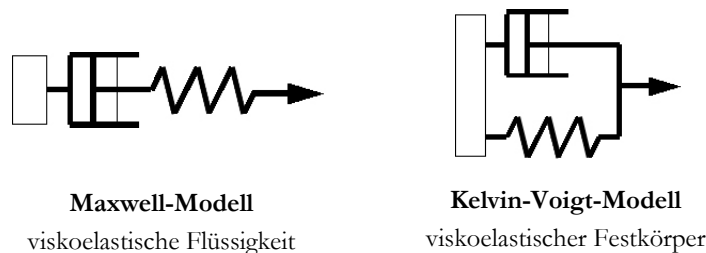


Abbildung 2-4: Darstellung des Maxwell Modells bzw. des Kelvin-Voigt-Modells durch Verknüpfung des Hooke- und des Newton-Modells in Reihen- bzw. Parallelschaltung (Latief 2007)

Viskoelastische Flüssigkeiten sind durch einen irreversiblen Deformationsprozess gekennzeichnet. Das bedeutet, dass der viskose Anteil, welcher der permanent bleibenden Deformation entspricht, gegenüber dem elastischen Anteil überwiegt. Das Material verhält sich im Wesentlichen wie eine Flüssigkeit.

Viskoelastische Festkörper hingegen zeichnen sich durch einen reversiblen Deformationsprozess aus. Das bedeutet, dass eine zeitverzögerte, aber vollständige Rückdeformation auftritt. Der elastische Verformungsanteil überwiegt gegenüber dem viskosen Anteil. Das Material verhält sich im Wesentlichen wie ein Festkörper (Mezger 2006, Latief 2007).

Bildsame keramische Massen

Bildsame keramische Massen sind aus rheologischer Sicht den keramischen Pasten zugeordnet. Unter Bildsamkeit wird eine bleibende Deformation infolge äußerer Krafteinwirkung verstanden, die bei Überschreitung eines Grenzspannungszustandes im Inneren des Materials auftritt. Das heißt, oberhalb einer materialabhängigen Mindestspannung (Fließgrenze) beginnt das Material zu fließen, unterhalb verhält es sich wie ein viskoelastischer Festkörper. Dieses Materialverhalten

kann durch das so genannte Bingham-Modell (ideal-plastischer Körper) beschrieben werden (Hoffmann & Berger 2001, Mezger 2006, Klein 2007).

Ausgehend vom Bingham-Modell, das einen linearen Anstieg der Scherspannung τ mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{punkt}}$ beschreibt, existieren weitere Ansätze wie die von Ostwald-de-Waele, Herschel-Bulkley und Casson, welche ein nichtlineares Verhalten abbilden.

Des Weiteren sind bildsame keramische Massen durch das Wandgleiten gekennzeichnet. Partikel-Wand- bzw. Fluid-Wand-Wechselwirkungskräfte führen in Wandnähe zu einer verstärkten Agglomeraterstörung und -ausrichtung sowie zu einer Feuchtigkeitsanreicherung. Dadurch wird am Rand eine dünne, niederviskose Grenzschicht gebildet, die aufgrund hoher Geschwindigkeitsgradienten im Inneren zum Abgleiten der Paste an der Wand führt. Im Wesentlichen wird dabei von einem Zweischichtmodell ausgegangen, d. h. es bildet sich ein überwiegend aus der flüssigen Phase bestehender, niederviskoser wandhaftender Gleitfilm (Hoffmann & Berger 2001).

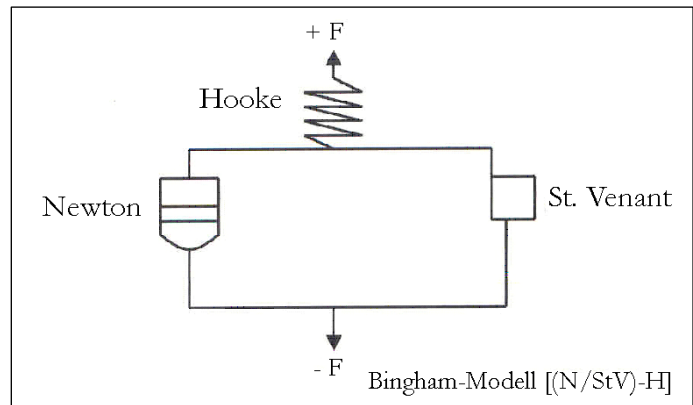


Abbildung 2-5: Darstellung des Bingham-Modells durch Verknüpfung des Hooke-, des Newton- und des St. Venant-Körpers (Klein 2007)

Folglich ist in plastischen Massen die Scherbelastung in der Probe nicht konstant, sondern inhomogen verteilt. Damit ist die Bestimmung von Materialparametern nicht möglich, da die geforderten Scherbedingungen (keine Wandhaftung, keine inhomogene Verformung) nicht erfüllt werden (Mezger 2006).

Scherraten- und zeitabhängiges Fließverhalten

Daneben können in keramischen Systemen sowohl scherverdünnendes (strukturviskoses) als auch scherverdickendes (dilatantes) Verhalten sowie zeitabhängiges Verformungsverhalten auftreten. Scherverdünnendes Verhalten bzw. scherverdickendes Verhalten beschreibt die Abhängigkeit der Viskosität von der Höhe der Scherbelastung, das heißt bei steigender Scherbelastung nimmt die Viskosität ab bzw. zu.

Beim zeitabhängigen Fließverhalten werden Thixotropie und Rheopexie unterschieden. Thixotropes Verhalten wird durch den Strukturabbau und resultierende Viskositätsverminderung während einer konstanten Scherbelastung und dem vollständigen Strukturwiederaufbau mit resultierendem Viskositätsanstieg während der anschließenden Entlastungsphase charakterisiert. Rheopexie beschreibt das entgegengesetzte Verhalten, d. h. Strukturaufbau unter konstanter Scherbelastung und anschließendem, vollständigem Wiederabbau der Struktur bei Entlastung. Beide Vorgänge werden als vollständig reversibel angenommen (Mezger 2006).

2.1.5 Verfahren zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens

Im Folgenden werden die in der keramischen Industrie üblichen Verfahren zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Plastizität vorgestellt und deren Vor- und Nachteile gegenüber Messsystemen beschrieben, mit denen sich Materialparameter bestimmen lassen.

Praxisverfahren zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Plastizität

Zur Bestimmung der **Partikelwechselwirkungen in keramischen Suspensionen** sind als konventionelle Verfahren das **Lehmann-Auslaufviskosimeter** und das Gallenkamp-Viskosimeter bekannt. Bei Ersterem werden die (Sofort-)Auslaufzeit und die Auslaufzeit nach definierter Standzeit eines festgelegten Suspensionsvolumens aus einer definierten Auslaufdüse bestimmt und eine so genannte Thixotropie als Quotient aus erster und zweiter Auslaufzeit ermittelt. Der Vorteil besteht in der Simulation des Ausgießverhaltens einer Suspension aus einem Behälter oder einer Arbeitsform nach einer bestimmten Standzeit (Klein 2007).

Beim **Gallenkamp-Viskosimeter** erfolgt die Bestimmung des Überschlagwinkels eines Zylinders in der Suspension, der an einem definiert vorgespannten Torsionsdraht aufgehängt ist. Die so genannte Thixotropie wird aus der Differenz des Sofort-Überschlagwinkels und des Überschlagwinkels nach definierter Standzeit in der Suspension ermittelt.

Beide Verfahren stellen Einpunkt-Messungen dar, bei denen jeweils eine scheinbare Viskosität (in Sekunden bzw. in °Gallenkamp) bestimmt wird. Der Temperatureinfluss bleibt weitgehend unberücksichtigt. Beim Gallenkamp-Viskosimeter wird außerdem lediglich ein Teil der Suspension für die Messung erfasst (Klein 2007).

Rotationsviskosimeter bieten gegenüber konventionellen Messmethoden den Vorteil der Mehrpunktmessung, d. h. dass die dynamische Viskosität über einen weiten (wählbaren) Bereich der Beanspruchung bestimmt werden kann. Damit wird die exakte und objektive Ermittlung des rheologischen Verhaltens (Dilatanz, Strukturviskosität, Thixotropie, Rheopexie) ermöglicht. Temperatureinflüsse werden berücksichtigt. Übliche Rotationsviskosimeter besitzen jedoch ebenfalls den Nachteil, dass sie für grobkeramische Massen nur bedingt anwendbar sind (Klein 2007, Remmler 2007).

Konventionelle, manuelle Methoden zur Bestimmung der **Partikelwechselwirkungen in plastischen Massen** zielen im Wesentlichen auf eine Korrelation zwischen der Plastizität der Masse und dem Wassergehalt. Das am häufigsten angewandte Verfahren stellt dabei die Bestimmung des **Anmachwassergehaltes nach Pfefferkorn** dar, bei dem die Stauchhöhe eines definierten Prüfzylinders in Abhängigkeit des Wassergehaltes ermittelt wird (Vogt & Vogt 2004, Engels 2007). Daneben existieren **Penetrationsverfahren**, wie das Plastimeter nach Persson bzw. das Penetrometer, bei denen die Eindringtiefe eines definierten Körpers direkt in den plastischen Tonstrang gemessen wird (Bender 2004, Engels 2007). Der Widerstand, den die Masse dem eindringenden Körper entgegensetzt, gibt einen Kennwert für die Massesteifigkeit (Bender 2004). Die Nachteile dieser Verfahren liegen zum einen darin, dass die Bestimmung der Deformation nicht-dynamisch erfolgt und elastische Komponenten sowie Thixotropieeffekte nicht erfasst werden (Pfefferkorn). Zum anderen sind die Ergebnisse stark personenabhängig und damit nicht reproduzierbar (Engels 2007).

Automatische Methoden zur Plastizitätsbestimmung, die eine Korrelation zwischen dem Wassergehalt der Masse und deren Plastizität herstellen, sind unter anderem der **Fließdruckmesser** im Presskopf der Strangpresse sowie die Gegendruckmessung in ölgeschmierten Pressköpfen und Mundstücken. Des Weiteren ist die Messung von Größen wie die Strangsteifigkeit, die Durchbie-

gung von radial am Presszylinder angeordneten Druckstäben sowie die **Stromaufnahme der Presse** möglich. Zudem kann die Bestimmung der Feuchte über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, durch kapazitive oder optische Verfahren sowie direkt durch Wägen und Trocknen erfolgen. Die genannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass sie keine direkten Aussagen zu Produktformstabilität oder Produkteigenschaften liefern. Weiterhin sind sie zum Teil mit erheblichen Messungenauigkeiten sowie Totzeiten verbunden (Bender 2004, Engels 2007).

Zur direkten Bestimmung rheologischer Stoffparameter grobkeramischer Pressmassen wurde von Hoffmann & Berger (2001) ein **Dehnströmrheometer** entwickelt. Dabei werden bei verschiedenen Volumenströmen und unterschiedlichen Neigungswinkeln einer konisch zulaufenden Schlitzdüse, die mit einer Kolbenpresse mit einer Pressmasse beschickt werden kann, Wanddruckdifferenzen gemessen und daraus die Stoffparameter Fließgrenze, Gleitgrenze, Bingham-Viskosität und k-Faktor bestimmt (Hoffmann & Berger 2001).

Engels (2007) entwickelte einen neuen Ansatz zur Plastizitätsbestimmung an plastischen, feinkeramischen Massen durch Rotations-, Kriech- und Oszillationsversuche. Damit können differierende Verarbeitungseigenschaften auch bei gleicher Pfefferkorn-Aussage erklärt werden. Auf grobkeramische Massen ist dieser jedoch nicht anwendbar (Engels 2007).

Mit Hilfe der **Oszillationsrheometrie** ist die Untersuchung von viskoelastischen Materialien über mehrere Konsistenzbereiche (viskoelastische Flüssigkeiten – Suspensionen – Gele – Pasten – Festkörper) möglich. Das Prinzip beruht auf dem Anregen der Probe durch eine sinusförmige Scherbeanspruchung. Aufgrund der kleinen Amplituden werden die Ruhestrukturen des viskoelastischen Materials kaum verändert. Da ein viskoelastisches Material auf eine oszillatorische Scherbeanspruchung auch einen sinusförmigen Schubspannungsverlauf als Antwort liefert, wird bei der Messung entweder der Deformationswinkel γ oder die Schubspannung τ vorgegeben und der resultierende Phasenverschiebungswinkel δ erfasst. Bei idealelastischen Festkörpern tritt keine Phasenverschiebung zur sinusförmigen Scherbeanspruchung auf ($\delta = 0^\circ$). Die aufgebrachte Deformationsenergie, die dem der Deformation entgegengesetzten Widerstand direkt proportional ist, wird vollständig gespeichert. Nach der Entlastung wird diese Energie wieder abgegeben und führt zur partiellen oder vollständigen Rückdeformation (elastisches Verhalten). Die Messgröße, die dieses Verhalten charakterisiert, wird als Speichermodul G' bezeichnet (Mezger 2006).

Bei idealviskosen Flüssigkeiten beträgt die Phasenverschiebung infolge der sinusförmigen Scherbeanspruchung $\delta = 90^\circ$. Das ist darauf zurückzuführen, dass die aufgebrachte Deformationsenergie vollständig dissipiert wird, z. B. für die Veränderung der Probenstruktur. Eine Rückverformung nach der Entlastung ist somit nicht möglich. Die Messgröße, die dieses Verhalten charakterisiert, wird als Verlustmodul G'' bezeichnet.

Das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul wird als Verlustfaktor oder Dämpfungsfaktor $\tan \delta$ (Gleichung 1) bezeichnet und charakterisiert das Verhältnis von viskosem zu elastischem Anteil des viskoelastischen Deformationsverhaltens.

$$\tan \delta = G''/G' \tag{1}$$

Der Einfluss fester Zusatzstoffe auf die rheologischen Eigenschaften von keramischen Massen wurde bisher nicht untersucht. Die interpartikulären Wechselwirkungen sind nicht bekannt. Werden solche Zusatzstoffe, z. B. in Form industrieller Reststoffe, der keramischen Masse zugesetzt, werden die optimale Zugabemenge und der optimale Wassergehalt zur Erreichung einer be-

stimmten plastischen oder fließfähigen Konsistenz für jede Masse empirisch bestimmt. Dabei werden konventionelle Methoden zur Bestimmung der Verarbeitungseigenschaften wie die Bestimmung des Anmachwassergehaltes nach Pfefferkorn für plastische Massen bzw. die Bestimmung der Auslaufzeit mittels Lehmann-Auslaufviskosimeter für keramische Suspensionen herangezogen. Damit wird jedoch der Einfluss der Zusatzstoffe auf die Massen nicht hinreichend erfasst. Erst in jüngerer Zeit wird versucht, Rotations- und Oszillationsrheometer beispielsweise für die Prüfung des rheologischen Verhaltens von Sanitärton Suspensionen einzusetzen (Latief 2008). Eine Anwendung dieses Verfahrens auf zusatzstoffmodifizierte keramische Massen erfolgte bisher nicht.

2.2 Sinterverhalten silicatkeramischer Massen

Sintern

Unter dem Begriff des Sinterns werden alle Prozesse verstanden, die infolge einer gezielten Temperatureinwirkung eine Verfestigung bzw. Verdichtung des aus einer Partikelpackung bestehenden Grünkörpers hervorrufen. Eine Ursache dafür ist das Bestreben eines Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie zu erreichen. Dies geschieht beim Sintern durch die Verringerung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien durch Kornwachstum und geht mit der Erhöhung des Anteils an abgesättigten chemischen Bindungen und der Verfestigung des Körpers einher. Infolge chemischer Potenziale existieren für das Sintern chemische Triebkräfte wie beispielsweise Konzentrationsunterschiede in der chemischen Zusammensetzung oder miteinander reagierende Ausgangsstoffe (Krause et al. 1982, Fischer 1987/1988, Telle 2007b).

Des Weiteren werden das Festphasen- und das Flüssigphasensintern unterschieden. Bei Ersterem wird auch beim Erreichen der maximalen Sintertemperatur keine Schmelze gebildet. Ausgehend von einer dichten Kugelpackung (Zweiteilchen-Modell) kommt es im Anfangsstadium zur Sinterhalsbildung unter Annäherung der Kugelmittelpunkte sowie im Zwischen- und Endstadium zum Porenschwund und zum Wachsen der Partikel.

Beim Flüssigphasensintern ist unter Bildung einer Schmelze infolge der dabei auftretenden Kapillarkräfte ebenfalls eine Verdichtung durch die Umorientierung von Partikeln, durch Formangleichung bzw. durch Lösung und Wiederausscheidung möglich. Auch hier kommt es im Verlauf der bereits genannten Sinterstadien zum Kornwachstum sowie zum Porenschwund. Bilden dabei zwei Stoffe zusammen eine Schmelze, deren Schmelztemperatur niedriger ist als die Schmelztemperaturen der beiden Reaktionspartner allein, spricht man von so genannten eutektischen Schmelzen (Krause et al. 1982, Fischer 1987/1988, Telle 2007b).

Im Wesentlichen werden Stofftransportmechanismen beschrieben, die zur Umordnung der Partikel und zu Formveränderungen führen. Für Letztere können das Viskose und Plastische Fließen, Oberflächendiffusion, Volumendiffusion sowohl von der Oberfläche als auch von den Korngrenzen ausgehend, Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen, Verdampfung und Kondensation sowie Lösung und Wiederausscheidung verantwortlich sein, wobei in der Keramik Diffusionsvorgänge gegenüber Verdampfung und Kondensation überwiegen (Telle 2007b).

Einflussfaktoren

Beim Brand silicatkeramischer Massen treten sowohl Festphasen- als auch Flüssigphasenreaktionen auf. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die ablaufenden Phasenreaktionen stellen die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, deren Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche, der Anteil organischer Bestandteile sowie die Ofenatmosphäre und das Brennregime einschließlich Aufheizgeschwindigkeit, Haltezeit und Maximaltemperatur dar. Des Weiteren wird der Sinterprozess durch die sich aus der Herstellung, d. h. aus dem Anmachwassergehalt, sowie der Verdichtung und Entlüftung der Masse ergebende Packungsdichte beeinflusst.

Mit steigendem Feinheitsgrad und damit mit vergrößerter spezifischer Oberfläche eines Stoffes nimmt dessen Oberflächenenergie zu, was zur Verringerung der von außen benötigten Energie führt. Folglich setzen die beim Brand ablaufenden Sinterreaktionen bei niedrigeren Temperaturen ein. Da zudem Festkörperreaktionen ausgehend von Berührungspunkten (Korngrenzen) beginnen, laufen diese mit steigendem Feinheitsgrad, d. h. mit erhöhtem Anteil an Grenzflächen verstärkt ab (Fischer 1987/1988, Telle 2007b).

Das Brennregime beeinflusst die ablaufenden Sinterreaktionen in der Weise, dass geringere Aufheizgeschwindigkeiten, längere Haltezeiten und höhere Brenntemperaturen den Sinterprozess intensivieren (Schmidt 1968, Jasmund & Lagaly 1993, Telle 2007b). Gleiches gilt für eine erhöhte Packungsdichte, welche durch einen geringeren Anmachwassergehalt sowie durch eine verstärkte Verdichtung und Entlüftung der Masse erreicht wird. Dadurch wird ebenfalls die Anzahl der Kontaktflächen benachbarter Körner erhöht. Der Vorteil erhöhter Packungsdichten wird in silicatkeramischen Massen dadurch begrenzt, dass deren Brand von Entgasungsvorgängen begleitet ist, was die Auflockerung des Gefüges notwendig macht. Weiterhin können aufgrund der Plättchenform der Tonminerale bei der Formgebung Trennebenen im Rohling entstehen, die den Sinterkontakt unterbrechen und dadurch die Brennreaktionen behindern. In beiden Fällen ist der Einsatz von Magerungsmitteln erforderlich, um die Packungsdichte zu reduzieren (Fischer 1987/1988).

Phasenreaktionen beim Brand silicatkeramischer Massen und entstehende Scherbenstrukturen

Die beim Brand silicatkeramischer Massen ablaufenden Reaktionen sind aufgrund der vielen verschiedenen, in den Tonrohstoffen enthaltenen Mineralphasen komplex. Ausgehend von den ablaufenden Reaktionen werden hauptsächlich erdalkalireiche und erdalkaliarme Massen unterschieden (Schmidt 1968, Fischer 1987/1988, Telle 2007a). Hinsichtlich der sich beim Brand bildenden Gefügestrukturen nimmt Freyburg (2004) eine Typisierung in vier Rohstofftypen vor, mit der die Dauerhaftigkeit der jeweiligen Scherben eingeschätzt werden kann. Aufgrund der stark variierenden Zusammensetzung silicatischer Rohstoffe lassen sich die ablaufenden Reaktionen lediglich abschätzen. Die Anwesenheit weiterer Mineralkomponenten oder Verunreinigungen führt zu einem veränderten Ablauf der Reaktionen beim Brennen. Die wesentlichen Reaktionen und Phasenbildungen werden im Folgenden erläutert.

Kaolinitische Tone führen beim Brand auch unter Anwesenheit anderer Beimengungen zur Mullitbildung (Abbildung 2-6). Je nach Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist die Bildung von Cristobalit und Spinell möglich. Nach der Dehydroxilation der Tonminerale kommt es beim Brand zunächst zur Primärmullitbildung aus den Tonmineralmetaphasen unter Ausscheidung von Cristobalit ohne röntgenamorphe Phasen. Dabei wird nach Bellotto et al. (1995) die Aktivierungsenergie für die Mullitkeimbildung und das Mullitwachstum vom Fehlordnungsgrad des Kaolinitis in der Ausgangsmischung bestimmt. Nach Sadunas et al. (1997) ist die Intensität der Mullitbildung stark abhängig vom Vorhandensein zweiwertiger Metallionen und nimmt in der Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{2+}$ ab. Die Primärmullitbildung bei 900...1000 °C stellt eine Festkörperreaktion dar.

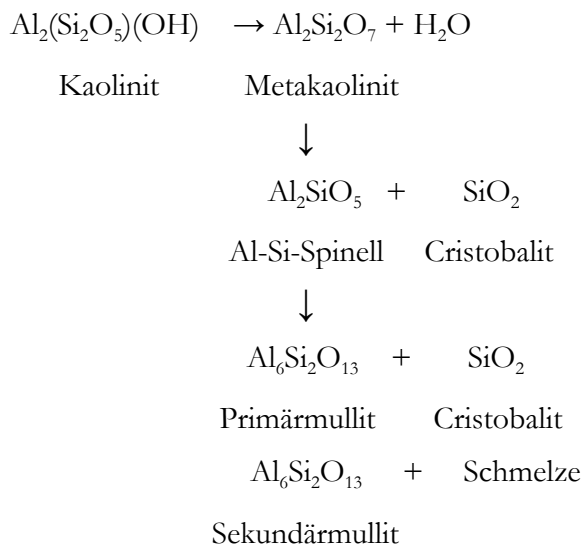


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Kaolinitumwandlung während des Brandes

Erst bei höheren Temperaturen wird SiO_2 als röntgenamorphe Phase (Kieselsäure) ausgeschieden (Chesters 1973, Krause et al. 1982, Jasmund & Lagaly 1993, Freyburg 2004, Telle 2007a). Kaolinitische Tone zeichnen sich durch ein breites Sinterintervall von ≥ 300 K aus und brennen bis etwa 1250 °C dicht. Weiterhin werden sie durch dichte und feste Scherbengefüge mit mittleren Porenradien von 0,5 µm bis < 1 µm charakterisiert (Freyburg 2004).

Illitische Tone zeichnen sich beim Brand durch ihre Flussmittelwirkung aus, d. h. Illit bewirkt die frühe Bildung einer Schmelzphase und damit die Flüssigphasensinterung. Diese Wirkung haben auch zugesetzte bzw. im Ton enthaltene Flussmittel wie beispielsweise Alkalioxide.

Durch die Schmelzphase wird die bei der Mullitbildung ausgeschiedene Kieselsäure aufgenommen bzw. ab etwa 1100 °C Quarz gelöst (Chesters 1973). Beides führt zur Viskositätserhöhung der Schmelze und damit zur Erhöhung der Standfestigkeit beim Brand. Gleichzeitig greifen solche kieselsäurereichen Schmelzen den gebildeten Primärmullit an, was bei Übersättigung der Schmelze in der Ausscheidung von Sekundärmullitkristallen resultiert. In kieselsäurearmen Schmelzen, die beispielsweise in quarzarmen Massen auftreten, bleibt der Primärmullit erhalten, was bei feinstverteilten Mullitkristallen ebenfalls zur Viskositätserhöhung der Schmelze führt. Prinzipiell werden drei Arten von Schmelz- bzw. Glasphase unterschieden. Die Glasphase I wird aus dem Feldspat als Erdalkali-Alumosilicatschmelze gebildet. Als Glasphase II wird kieselsäurereiche Schmelze infolge der Lösung des Quarzes oder Cristobalits bezeichnet. Die Glasphase III entsteht aus dem bei der thermischen Zersetzung der Tonminerale frei werdenden SiO_2 und stellt den mengenmäßig größten Anteil an Glasphase dar. Sie liegt in feinstverteilter Form vor und ist daher im REM nicht als „flüssige“ Phase zu erkennen (Krause u. a. 1982, Telle 2007a). Neben Sekundärmullit, der nur in Gegenwart von Kaolinit entsteht, werden in illitischen Tonen als Sekundärmineralphasen hauptsächlich Spinell, bei Anwesenheit von Carbonaten auch Gehlenit und Diopsid gebildet (Krause u. a. 1982, Jasmund & Lagaly 1993, Freyburg 2004, Telle 2007a). Illitische Tone zeichnen sich durch ein schmales Sinterintervall von ≤ 50 K aus und brennen zwi-

schen etwa 1050 °C und 1100 °C dicht. Des Weiteren werden sie durch dichte Scherbengefüge mit mittleren Porenradien von 0,3 µm bis > 1 µm charakterisiert (Freyburg 2004).

Tone mit hohen Anteilen an quellfähigen Tonmineralen zeichnen sich durch höhere Anteile an Fremdoxiden aus, die Einfluss auf den Sinterverlauf nehmen. Folglich sind beim Brand je nach Ausgangszusammensetzung verschiedene Sekundärmineralphasen wie beispielsweise Spinell, Hämatit, Enstatit, Mullit sowie in Gegenwart von Carbonaten weiterhin Gehlenit, Diopsid und Ringwoodit zu erwarten. Schmelzphase entsteht bereits unterhalb von 1000 °C (Jas-mund & Lagaly 1993, Chudzicki & Schomburg 1994, Freyburg 2004). Tone mit überwiegend quellfähigen Tonmineralen zeichnen sich bis etwa 1000 °C durch eine Porosität im Bereich von 25-30 Vol.-% sowie mittlere Porenradien von < 1 µm und ein anschließendes schmales Sinterintervall von < 50 K aus. Gleichzeitig treten im Brenntemperaturbereich > 1050 °C Bläherscheinungen auf, die in mittleren Porenradien bis zu 7 µm resultieren und die Festigkeiten der Scherben stark vermindern (Schmidt et al. 1988, Freyburg 2004).

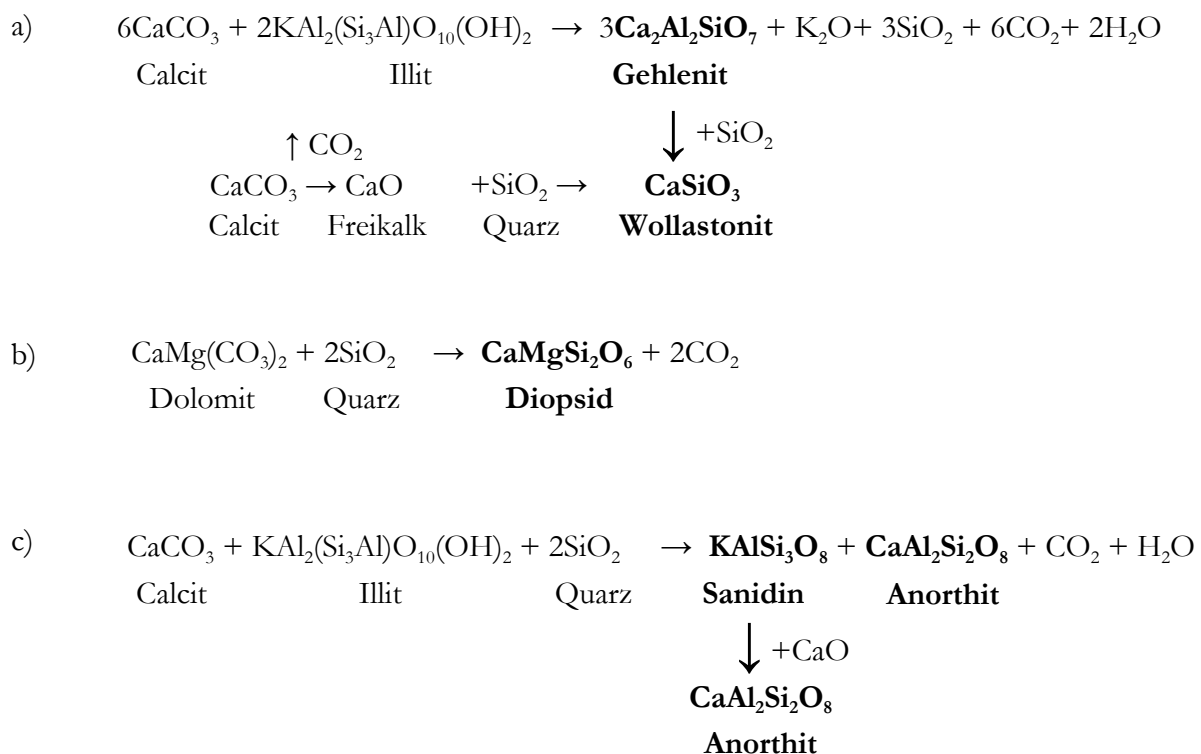


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung möglicher Reaktionen (a, b und c) in carbonatreichen Massen

Die Anwesenheit von Erdalkalicarbonaten (Calcit, Dolomit) führt ebenfalls zu veränderten Reaktionsabläufen (Abbildung 2-7). Erdalkalicarbonatreiche Tone sind im technisch interessanten Temperaturbereich hauptsächlich durch Festkörperreaktionen, verbunden mit einer Porosierung infolge der Erdalkalicarbonatentsäuerung gekennzeichnet. Je nach Ausgangszusammensetzung können Gehlenit (an der Grenzfläche Illit-Calcit), Wollastonit (an der Grenzfläche Calcit-Quarz), Diopsid (an der Grenzfläche Dolomit-Quarz), Sanidin und Anorthit, aber auch Esseneit, Cristobalit, Spinell und Mullit gebildet werden (Schmidt 1981a, b, Krause u. a. 1982, Fischer 1986, Cultrone et al. 2001, Freyburg 2004, Telle 2007a).

Flüssigphasen treten erst oberhalb von 1050-1100 °C verbunden mit einem schmalen Sinterinter-

vall von < 50 K auf (Fischer 1986, Cultrone et al. 2004, Freyburg 2004). Die mittleren Porenradien entwickeln sich im Temperaturbereich von 800-1000 °C von 0,6-1,2 μm (Freyburg 2004).

Als wesentlicher Nebenbestandteil gilt das Eisenoxid. Es führt bereits bei niedrigen Kieselsäuregehalten zur Cristobalitbildung. Weiterhin wird für die gleichzeitige Anwesenheit von Eisenoxid und Flussmitteln eine verstärkte Flussmittelwirkung beschrieben (Jasmund & Lagaly 1993, Sadunas et al. 1997, Telle 2007a). Zudem ist Eisenoxid verantwortlich für eine rote Brennfarbe. Es kristallisiert beim Brand zur Sekundärmineralphase Hämatit.

Der Einfluss von Boroxid auf die Bildungstemperatur von Anorthit wurde von Baran et al. (2003) untersucht. Sie stellten fest, dass infolge des Boroxids in Kaolin-Wollastonit-Massen Anorthit bereits ab 1000 °C, d. h. bei etwa 100 K niedrigeren Temperaturen gebildet wird.

2.3 Einsatz von Naturstein- und Glasmehlen in silicatkeramischen Massen

Natursteinmehle

Bei der Herstellung von Ziegeln und anderen baukeramischen Erzeugnissen ist der Einsatz chemischer oder mineralischer Additive zur Beeinflussung von Herstellungs- und Produkteigenschaften aus ökonomischen Gründen begrenzt, was den Einsatz von Sekundärrohstoffen aus artfremden Industrien forciert. Beispielsweise fallen beim Brechen, Sieben und Waschen von Gesteinen Unterkörnungen an, die für den ursprünglichen Verwendungszweck wie Schotter, Splitt, Gesteinskörnung für Asphalt bzw. Beton usw. nicht einsetzbar sind, jedoch die Anforderungen und Randbedingungen für den Einsatz in der keramischen Industrie erfüllen (Hahn 1988, Pflug 2000/2001). In der Literatur wird eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten von Gesteinsmehlen in keramischen Massen, z. B. als Flussmittel, Magerungsmittel und Porosierungsmittel beschrieben (Hennicke & Wachholz 1986-1991, Hahn 1989, Bettzieche 1995-2000, Hauck et al. 1995, Mandt 1995, Stolle 1996, Feenstra et al. 1997, Bettzieche 1998a-c, Hauck & Ruppik 1998, Bettzieche & Hohmann 1999, Klein & Röhrig 1999, Bettzieche & Biehl 2000, Šveda 2000/2001, de Gennaro et al. 2003, Ketterer et al. 2003, Nehlert & Plüschke 1993, Blanco García et al. 2004, Campos et al. 2004, Monteiro et al. 2004, Torres et al. 2004, Xuanye & Guansheng 2005).

Glasmehle und glashaltige Zusatzstoffe

Bei der Be- und Verarbeitung sowie dem Recycling von Glas fallen Sekundärrohstoffe an, die zum Teil erneut für die Glasherstellung verwendet werden, zum Teil der Glasschmelze aufgrund von Verunreinigungen nicht wieder zugeführt werden können.

Die Recyclingquote für Behälterglas lag im Jahr 2006 nach Angaben des Bundesverbandes Glasindustrie e. V. bei 83,6 % bei einer produzierten Behälterglasmenge von etwa 3,9 Mio. t, wobei seit dem Jahr 2004 ein leichter Rückgang der Recyclingquote zu verzeichnen ist. Für die Einsatzquote von Altglasscherben für eine erneute Glasschmelze sind deren Farbreinheit und der Anteil vorhandener Verunreinigungen entscheidend. Beispielsweise führen geringe Mengen Grünglas zur Verunreinigung der Weißglasschmelze, weshalb Grünglas für die Verwertung in anderen Industrien (z. B. Bauindustrie) zum Teil aussortiert wird. Des Weiteren fallen bei der Aufbereitung von Recyclingglas für die Behälterglasherstellung so genannte KSP-Fractionen (KSP: Keramik,

Steingut, Porzellan) im Feinkornbereich an, die durch organische, metallische und keramische Verunreinigungen gekennzeichnet sind und die den Glasschmelzprozess behindern. Sie werden gegenwärtig deponiert.

Auch für Altgläser im Flachglassektor gibt es in Deutschland ein flächendeckendes Sammel-, Aufbereitungs- und Verwertungsnetz. Auch hier lassen sich Scherben, die dem Schmelzprozess direkt wieder zugeführt werden können und solche, die zunächst aufbereitet werden müssen, unterscheiden (Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e. V.). Letztere können Verunreinigungen wie Folien, Schleifmittel, Beschichtungen, KSP-Anteile, Metalle oder Glaskeramiken enthalten.

Das Verhalten von keramischen und metallischen Verunreinigungen aus Recyclingscherben im Schmelzprozess wurde von Glüsing & Conradt (2003, 2004) untersucht. Weiterhin liegen Beiträge zum Einsatz von Glasmehlen und glashaltigen Zusatzstoffen in keramischen Massen (Füting et al. 1990/1991, Gleditsch et al. 1991, Ducke & Kaps 1999, Biehl & Hermann 2000, Biehl 2000 / 2001, Tulyaganov et al. 2002, Bragança & Bergmann 2004, Tucci et al. 2004, Pontikes et al. 2007) sowie in Geschirr- und Zierkeramiken (Dannheim et al. 2000) vor. Vordergründig wird die Flussmittelwirkung der Gläser während des Brandes beschrieben. Organische Verunreinigungen der Materialien können zu Bläherscheinungen und damit zur Porosierung führen.

Wirkungsweisen im ungebrannten Zustand – Verarbeitungseigenschaften

Bislang wurde vordergründig die Absenkung der notwendigen Brenntemperaturen aufgrund der Wirkungsweise der Zusatzstoffe als Sinterhilfsmittel untersucht. Der Einfluss der Reststoffe auf die Verarbeitungseigenschaften wurde nicht betrachtet (Niemann 1991, Hauck et al. 1998/2004, Šveda 2001, Tulyaganov et al. 2002, Ketterer et al. 2003, Bragança & Bergmann 2004, Campos et al. 2004, Monteiro et al. 2004, Pontikes et al. 2007). Einige Autoren erwähnen das rheologische Verhalten der Massen beziehungsweise deren Verarbeitungseigenschaften, ohne dies näher zu untersuchen (de Gennaro et al. 2003, Torres et al. 2004). Lediglich von Tucci et al. (2004) liegen Untersuchungen zum Einfluss eines Glasmehles auf das rheologische Verhalten einer Porzellanmasse vor. Andreola et al. (2007) untersuchten den Einfluss von Bildröhrenglas auf das rheologische Verhalten einer Glasurmasse. In beiden Fällen handelt es sich um Einzeluntersuchungen.

Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss von Glas- und Gesteinsmehlen auf das rheologische Verhalten sowie die Verarbeitungseigenschaften verschiedener Tonrohstofftypen liegen nicht vor. Die interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den Massekomponenten Ton und Zusatzstoff sowie deren Ursachen wurden bisher nicht beschrieben.

Durch die Änderung der Fließeigenschaften bzw. der Plastizität einer Masse kann Einfluss auf deren Anmachwasserbedarf genommen werden. D. h. plastizitätserhöhende Zusätze ermöglichen die gleiche Plastizität einer Masse bei vermindertem Anmachwasserbedarf. Daraus resultiert u. a. ein geringerer Trocknungsenergiebedarf, was solche Additive wirtschaftlich interessant macht. Zur Verringerung der Plastizität kommen bisher hauptsächlich chemische Additive vor allem in feinkeramischen Massen zum Einsatz, deren Wirkungsweise in zahlreichen Untersuchungen erforscht wurde (Lagaly 1986, Mirus et al. 1989, Bohlmann, 1997/1999, Brühl 2003, Rimpel & Rehme 2004, Uhlmann et al. 2008).

Zudem ist es bei der Verarbeitung grobkeramischer, plastischer Massen von wesentlicher Bedeutung, für jede Masse eine definierte und konstante Plastizität einzustellen. Dies bedingt unter an-

derem ein gleichmäßiges Fließverhalten innerhalb der Masse, was Spannungen und Texturbildung in den Formlingen vermindert. Gleichzeitig wird durch eine konstante Plastizität eine gleichmäßige Stranggeschwindigkeit, verbunden mit Leistungssteigerungen in der Formgebung, sowie gleichmäßiges Schwinden und Trocknen, verbunden mit der Verbesserung des Trocknungsverhaltens und der Verkürzung der Trockenzeiten, erreicht. Infolgedessen werden auch das Brennverhalten und die Scherbeeigenschaften wie Porosität und Festigkeit positiv beeinflusst (Bender 2004).

Wirkungsweisen während des Brandes

Nach der Wirkungsweise während des Brandes können die folgenden Zusatzstoffe unterschieden werden.

- ***Flussmittelwirkung:*** Flussmittel beeinflussen das Sinterverhalten keramischer Erzeugnisse beim Brand in der Weise, dass eine Absenkung des Schmelzpunktes auftritt. Sie führen bereits bei niedrigeren Temperaturen zur Flüssigphasenbildung, d. h. zur Bildung von Teilschmelzen, die einen beschleunigten Verdichtungs- und Verfestigungsprozess des Scherbens zur Folge haben. Als Flussmittel werden in der Literatur im Wesentlichen Glasmehle (Füting et al. 1990/1991, Bragança & Bergmann 2004, Tucci et al. 2004) aber auch Gesteinsmehle wie Granitmehl (Torres et al. 2004), zeolithreiche Gesteine (de Gennaro et al. 2003), Granodioritmehl (Klein & Röhrig 1999) und basische Magmatite wie Basalte (Hauck et al. 1995) genannt.
- ***Magernde Wirkung:*** Magernde Zusatzstoffe dienen als inerte Füller, d. h. beim Brand finden keine chemischen Reaktionen des Zusatzstoffes mit dem Rohstoffgemisch statt. Die Wirkung liegt in der Reduzierung der Trocken- und Brennschwindung, was zu einer höheren Maßhaltigkeit führt. Beispiele für magernde Zusätze sind hauptsächlich Gesteinsmehle wie beispielsweise Granitmehl oder zeolithreiche Gesteine (Hahn 1989, Wachholz & Hennicke 1990/1991, Hauck & Ruppik 1999, de Gennaro et al. 2003, Ketterer et al. 2003, Monteiro et al. 2004), z. T. aber auch Glasmehle (Hauck et al. 2004).
- ***Porosierende Wirkung:*** Porosierende Zusatzstoffe bewirken beim Brand die Bildung von Luftporen aufgrund auftretender Bläherscheinungen der zugesetzten Materialien. Beispiele hierfür aus dem Bereich der anorganischen Sekundärrohstoffe sind Kalksteinmehl (Hauck & Ruppik 1999), zeolithreiche Gesteine (de Gennaro 2003), carbonathaltige Sedimente (Šveda 2001), gesteinsmehlhaltige Bentonitsuspensionen (Ketterer et al. 2003), Produktionsrückstände aus der Calciumsilicatindustrie (Müller et al. 2007) aber auch Restgläser (Ducke & Kaps 1999, Tucci et al. 2004).

Die Wirkmechanismen von Zusatzstoffen auf mineralogisch unterschiedliche Tonrohstoffe während des Brandes können verschieden sein. Da sich die Untersuchungen der genannten Autoren auf einzelne Rohstoffe, Zusatzstoffe und Anwendungsgebiete beschränkten, ist eine Verallgemeinerung dieser Aussagen nicht möglich. Die Wirkungsweise eines bestimmten Zusatzstoffes hängt vom verwendeten Rohstoff, dem Aufbereitungsgrad sowie der Zugabemenge ab.

Die Frage der Energieeinsparung ist für die keramische Industrie von wesentlicher Bedeutung. Lösungen und Lösungsansätze zur Verminderung des Energieverbrauchs stellen deshalb nach wie vor Forschungsschwerpunkte dar.

Der Anspruch, den Einsatz industrieller Reststoffe in keramischen Massen energetisch, ökonomisch und ökologisch sinnvoll zu gestalten, erfordert die Kenntnis des Energie- und Rohstoffverbrauchs sowie der CO₂-Emissionen für die Herstellung keramischer Erzeugnisse. Daraus lassen sich Einsparpotenziale für den Einsatz von Sekundärrohstoffen sowie die Ressourcenproduktivität (siehe Kapitel 3.3) ableiten.

3.1 Energie- und Rohstoffbedarf

Im Energiebedarf (Primärenergiebedarf) sollten die für alle Prozessschritte notwendigen Energiemengen inklusive der Energiemengen für die Rohstoffgewinnung, die eigentliche Herstellung und den Transport enthalten sein. Dazu zählen der Energiebedarf zur Erzeugung von Prozesswärme (Trocknung und Brand), elektrischer Energie zum Antrieb von Motoren und zur Treibstoffbereitstellung für den inner- und außerbetrieblichen Transport (Rentz et al. 2001, Junge 2002). Die Erzeugung von Prozesswärme wird hauptsächlich durch die über Brennstoffe zugeführte Energie gewährleistet. Weiterhin treten beim Brand keramischer Erzeugnisse exotherme und endotherme Umwandlungsreaktionen auf, die Einfluss auf den Bedarf an zugeführter Energie nehmen. Neben negativen Rohstoffenthalpien infolge des im Ton enthaltenen fossilen Kohlenstoffs überwiegen endotherme Umwandlungsreaktionen, d. h. es wird Brennstoff zur Deckung der Umwandlungsenergie verbraucht. Dies wird größtenteils durch Carbonatanteile im Ton (endotherme Carbonatentsäuerung) verursacht. Der Brennstoffbedarf für den keramischen Brand setzt sich nach Junge (2002) aus demjenigen für Umwandlungsreaktionen, Abgasverluste, Verbundenergien⁴, sowie Ausfahr- und sonstige Verluste zusammen. Als Nettoenergiebedarf wird die um die Verbundenergie verminderte, dem Prozess zugeführte Energie bezeichnet. Er schließt die Summe aus Abgas-, Ausfahr- und sonstigen Verlusten ein und beläuft sich auf die in Tabelle 3-1 angegebenen Werte (Junge 2002). Daneben entsteht ein zusätzlicher Energiebedarf für Transporte sowie die Herstellung und Aufbereitung von Rohstoffen von etwa 800 bis 1250 kJ/kg (Möding 2005).

Die in Tabelle 3-1 angegebenen Einsparpotenziale beziehen sich lediglich auf verbesserte Betriebsbedingungen. Das Einsparpotenzial bei der Herstellung von Vormauerziegeln und Klinkern von 31 % ergibt sich im Wesentlichen dadurch, dass derzeit ältere technische Anlagen genutzt werden, was zu erhöhten Abgasverlusten führt (Junge 2002).

⁴ Verbundenergie: alle Energien, die zur weiteren energetischen Nutzung dem Trockner zugeführt werden, z. B. aus der Kühlzonenabsaugung oder aus der Deckenkühlung

Tabelle 3-1: Energiebedarf zur Herstellung keramischer Erzeugnisse [Junge 2002]

Erzeugnis	Nettoenergiebedarf	Verbundenergie	Gesamtenergiebedarf	Einsparpotenziale bezogen auf Gesamtenergiebedarf
Dachziegel	1341 kJ/kg	749 kJ/kg	2090 kJ/kg	14 % (auf 1793 kJ/kg)
Vormauerziegel und Klinker	1264 kJ/kg	1025 kJ/kg	2289 kJ/kg	31 % (auf 1577 kJ/kg)
Hintermauerziegel	811 kJ/kg	930 kJ/kg	1741 kJ/kg	12 % (auf 1526 kJ/kg)

Bisherige Energieeinsparmaßnahmen konzentrierten sich hauptsächlich auf den Ersatz oder die Optimierung technischer Anlagen, auf die Optimierung der Trocknungs- und Brennbedingungen sowie die Reduzierung des Ausschusses (Junge 2002/2003/2005/2007, Heinke 2003, Köper 2003, Priller 2003, Strohmenger 2003, Vissing 2003, Flamme et al. 2005, Kettler 2005, Kleffmann & Weißgräber 2005, Ruppik 2005, Schlosser 2005, Tretau 2005, Wagner 2005, Junge & Tretau 2007). Daneben ist es möglich, den Brennenergiebedarf durch stoffliche Maßnahmen zu senken. Bei Erzeugnissen, die einen hohen Nettoenergiebedarf aufweisen, ist beispielsweise der Einsatz von Sinterhilfsmitteln vorteilhaft. Bei Hintermauerziegeln hingegen wird der größte Anteil des Energiebedarfs durch in den Rohstoff zur Porosierung eingebrachte Ausbrennstoffe gedeckt (Junge 2002).

Bei der Bewertung des Energieverbrauchs zur Ziegelherstellung ist neben der für den Brand erforderlichen Energie auch diejenige für die Prozessschritte Aufbereitung und Formgebung bedeutsam (Rimpel 2003/2004). Die Verminderung der Plastizität durch entsprechende Additive führt infolge des verminderten Pressdruckes zu einem geringeren Energieverbrauch der Presse (Pels-Leusden 1982, Rimpel 2003/2004).

Neben dem Energiebedarf zur Ziegelherstellung sind auch die der Natur entnommenen Rohstoffmengen nicht unerheblich. Laut des Deutschen Instituts für Wirtschaftsforschung ergeben sich die in Tabelle 3-2 angegebenen Rohstoffverbräuche (DIW 1998).

Tabelle 3-2: Rohstoffverbrauch zur Herstellung keramischer Erzeugnisse (DIW 1998)

Erzeugnis	Rohstoffverbrauch	
	je Tonne Erzeugnis	je m ³ Erzeugnis
Dachziegel	1,23 t	4,02 t (je 1.000 Stück)
Vormauerziegel und Klinker	1,12 t	1,56 t
Hintermauerziegel	1,16 t	1,11 t
Pflasterklinker	1,03 t	1,72 t

3.2 CO₂-Emissionen und Emissionsrechtehandel

Von wesentlicher Bedeutung für die deutsche Ziegelindustrie sind aktuelle EU-Richtlinien zu CO₂-Emissionen und zum Emissionsrechtehandel.

Hierzu wurden in Deutschland nach den Rahmenbedingungen der europäischen Gesetzgebung das Treibhausgasemissionshandelsgesetz (TEHG), das Zuteilungsgesetz (ZuG) und die Zuteilungsverordnung (ZuV) verabschiedet. Damit erfolgte die Umsetzung der EU-Richtlinie 2003/87/EG zum Treibhausgas-Emissionsrechtehandel in deutsches Recht. Auf europäischer Ebene sind die Emissionshandelsrichtlinie und die European Monitoring and Reporting Guidelines ausschlaggebend (Gruß & Schmalholz 2004a, b, Rimpel 2005).

Nach dem TEHG sind alle Ziegelunternehmen, welche die Größenkriterien des Anhangs 1 zum TEHG überschreiten, zum Emissionshandel verpflichtet (Nospickel 2003, Gruß & Schmalholz 2004a, b). In Deutschland betrifft dies 212 keramische Anlagen, davon 164 in der Ziegelindustrie (Rimpel 2005, BV ZI 2006).

Im ZuG sind die Kriterien und Mengen für die Zuteilung der Emissionsberechtigungen geregelt. Als Basisperiode für Anlagen, die bis zum 31.12.1999 in Betrieb genommen wurden, gelten die Jahre 2000 bis 2002 (Gruß & Schmalholz 2004a, b).

Ausgehend von den CO₂-Emissionen dieses Zeitraumes erfolgt die Zuteilung von Emissionsberechtigungen (Zertifikaten) an die betroffenen Unternehmen. Wahlweise ist eine Zuteilung auf der Grundlage von so genannten Benchmarks (Emissionswerte je erzeugter Produkteinheit – x kg CO₂/t gebrannter Ziegel) möglich, die sich an der besten verfügbaren Technik für die Energieeffizienz orientieren sollen (Nospickel 2003). Diese werden durch die Zuteilungsverordnung (ZuV § 11 Abs.7) jeweils für die Produktgruppen Vormauerziegel und Klinker, Hintermauerziegel sowie Dachziegel geregelt und sind für die energiebedingten Emissionen wie folgt festgelegt (Gruß & Schmalholz 2004a, b, Rimpel 2005):

Tabelle 3-3: Zulässige energiebedingte Emissionen und spezifischer Energieverbrauch ausgehend von der besten verfügbaren Technik (Gruß & Schmalholz 2004a, b, Rimpel 2005, ZuV § 11 Abs.7)

Erzeugnis	Zulässige Emissionen bei der besten verfügbaren Technik	Spezifischer Energieverbrauch auf der Basis des Heizwertes von Erdgas
Dachziegel (U-Kassetten)	130 g CO ₂ /kg Ziegel	2249 kJ/kg
Dachziegel (H-Kassetten)	158 g CO ₂ /kg Ziegel	2734 kJ/kg
Vormauerziegel	115 g CO ₂ /kg Ziegel	1990 kJ/kg
Hintermauerziegel	68 g CO ₂ /kg Ziegel	1176 kJ/kg

Bei der Zuteilung von Emissionsberechtigungen auf der Basis historischer Emissionen wird zwischen Emissionen aus Feuerungsanlagen und Prozessemissionen unterschieden. Für erstere beträgt der Erfüllungsfaktor 0,9709 für die Zuteilungsperiode 2005 bis 2007. Dies bedeutet, dass Unternehmen für ihre Emissionen aus Feuerungsanlagen 97,09 % der Ist-Emissionen aus der Basisperiode 2000 bis 2002 zugeteilt bekommen. Prozessbedingte Emissionen erhalten hingegen einen Erfüllungsfaktor von 1, d. h. Ziegelunternehmen müssen diese Prozessemissionen im Ver-

gleich zum Basiszeitraum nicht reduzieren. Nach ZuG 2007, § 13, Abs. 2 sind prozessbedingte Emissionen „alle Freisetzungen von Kohlendioxid in die Atmosphäre, bei denen das Kohlendioxid als Produkt einer chemischen Reaktion entsteht, die keine Verbrennung ist“. Sie werden beispielsweise bei der Zersetzung der Carbonate und bei der Neutralisierung von HF, HCl und SO₂ in der Abgaswäsche freigesetzt (Gruß & Schmalholz 2004a, b). Für Ziegelwerke bedeutet dies, dass die Emissionen aus der Verbrennung der organischen Bestandteile des Rohstoffs sowie der zur Porosierung zugesetzten ausbrennbaren Bestandteile den energiebedingten Emissionen zugerechnet werden und mit dem genannten Minderungsfaktor belegt sind. Diese Regelung ist nur durch die Verminderung der Porosierungsstoffe und somit durch eine Veränderung des Produktes zu erfüllen. Das bedeutet, dass aufgrund höherer Rohdichten der erzeugten Produkte die Wärmeleitfähigkeit der Erzeugnisse steigt, was zu höheren Energieverbräuchen während der Nutzung der Gebäude führt. Daher erhob der Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V. gegen die Einstufung dieser CO₂-Emissionen bei der DEHSt Einspruch (Rimpel 2005).

Da die tatsächlichen Emissionen über den zugeteilten Mengen an Emissionsberechtigungen liegen (Vergleich Tabelle 3-1 mit Tabelle 3-3), entstehen zusätzliche Kosten für den Kauf der fehlenden Zertifikate (Gruß & Schmalholz 2004a, b). Weil viele Unternehmen in den Jahren 2000 bis 2002 aufgrund der Konjunktur geringere CO₂-Emissionen hatten, als für die Zuteilungsperiode zu erwarten waren, sind neben Emissionsminderungsmaßnahmen an technischen Anlagen ebenso Maßnahmen zur Senkung der Prozessemissionen sinnvoll.

3.3 Materialintensitäten und -effizienz

Im Gegensatz zur ausschließlich energetischen Bewertung des Herstellungsprozesses lässt die Steigerung der Materialeffizienz weitaus höhere Einsparpotenziale erwarten. Laut des statistischen Bundesamtes stellen die Materialkosten den größten Kostenanteil im verarbeitenden Gewerbe dar. Mit dem effizienteren Einsatz von Material bzw. von Ressourcen, d. h. mit der Verringerung des Materialverbrauchs bei gleicher Wirtschaftsleistung geht meist auch ein Gewinn für die Umwelt einher. Daher wird in diesem Zusammenhang häufig der Begriff der Ökoeffizienz verwendet.

Jede ökologische Bewertung von Produkten und Dienstleistungen ist nur dann sinnvoll, wenn alle Prozessschritte in die Betrachtung einbezogen werden. Das vom Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie entwickelte MIPS-Konzept⁵ (**M**aterial-**I**ntput **p**ro **S**erviceeinheit) ermöglicht eine solche lebenszyklusweite Beurteilung der Umweltbelastungsintensitäten von Produkten und Dienstleistungen, d. h. es wird angegeben, wie viel Ressourcen für ein Produkt bzw. eine Dienstleistung insgesamt aufgewendet werden. Eine Dienstleistung wäre beispielsweise die Herstellung von Baustoffen (z. B. Ziegel) für ein Gebäude, dessen Errichtung, Nutzung und Abriss. Dabei werden alle Material- und Energieverbräuche während der Herstellung (einschließlich der Rohstoffförderung, der Produktion von Vorprodukten, Transporte und Vertrieb), der Nutzung (einschließlich aller Verbräuche, Transporte und Reparaturen) sowie der Entsorgung / des Recyclings (einschließlich Abraum, Abfälle, Abwasser, Abgase) auf Ressourcenverbräuche zurückgerechnet. Diese Ressourcenverbräuche werden als Material-Inputs bezeichnet und in die fünf Kategorien abiotische Rohstoffe, biotische Rohstoffe, Bodenbewegungen in der Land- und Forstwirtschaft, Wasser sowie Luft unterteilt (Ritthoff et al. 2002).

⁵ Ausführliche Erläuterungen finden sich in Schmidt-Bleek (1994/2000), Schmidt-Bleek et al. (1998), Bringezu (2000), Ritthoff et al. (2002)

Für den Vergleich verschiedener Werkstoffe ist die Angabe der Material-Inputs (MI-Faktoren) zur Herstellung von jeweils 1 Tonne Werkstoff hinreichend genau. Bezieht man diesen auf eine Gewichtseinheit, erhält man die Material-Intensität (MIT), welche unter anderem auch für Energieträger, Strom oder Transportmöglichkeiten berechnet werden kann.

Tabelle 3-4: Materialintensitäten (MIT) für keramische Erzeugnisse (Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie 2003)

Erzeugnis	Materialintensität [t/t]			Bezugsregion
	abiotische Rohstoffe	Wasser	Luft	
Dachziegel	2,11	5,3	0,065	Deutschland
Porosierte Ziegel (PS), Vollziegel	2,11	5,7	0,047	Deutschland
Porosierte Ziegel (Sägemehl)	1,97	5,4	0,038	Deutschland
Kanalisationssteinzeug	2,88	32,9	0,240	Deutschland

Die Berechnung wird anhand definierter Schritte durchgeführt. Nach der Formulierung des Ziels bzw. der zu untersuchenden Objekte (Schritt 1) erfolgt die Darstellung der Prozesskette (Schritt 2), welche die Beziehungen der einzelnen Prozessschritte untereinander abbildet. Dies dient der Strukturierung der Berechnung. Bei der Datenerhebung (Schritt 3) werden alle Material-Inputs (Ressourcenverbräuche) und ggf. -Outputs (z. B. Emissionen, Nebenprodukte) systematisch und unter Dokumentation der Datenherkunft erfasst. Dafür stehen Erhebungsbögen zur Verfügung. Durch die Verknüpfung der erhobenen Daten mit MI-Faktoren, die für allgemein gehandelte Stoffe (z. B. Aluminium, Glas, Stahl) oder so genannte Module (z. B. Elektrizität, Transport) bereits zur Verfügung stehen⁶, lässt sich in einem weiteren Schritt (Schritt 4) der Material-Input bzw. die Materialintensität für die Herstellung eines Produktes berechnen. Wenn, wie in der vorliegenden Arbeit, lediglich die Materialintensität eines Produktes bis zu seiner Herstellung betrachtet werden soll, schließt sich an die Berechnung der Materialintensität die Interpretation der Ergebnisse an (Schritt 7). In diesem Fall werden die Schritte 5 (Material-Inputs während der Nutzung und für Recycling / Entsorgung) sowie 6 (Berechnung der Material-Inputs pro Serviceeinheit) nicht berücksichtigt (Wurbs et al. 1996, Ritthoff et al. 2002).

Für keramische Erzeugnisse sind die in Tabelle 3-4 angegebenen Materialintensitäten bekannt (Ritthoff et al. 2002, Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie 2003).

Die angegebenen Werte basieren auf der Annahme, dass Primärrohstoffe zur Herstellung eingesetzt werden. Für den partiellen Ersatz der Primär- durch Sekundärrohstoffe liegen bislang keine Werte vor. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, keramische Erzeugnisse unter Einsatz von Sekundärrohstoffen auf der Basis der Materialintensitätsanalyse zu bewerten.

⁶ MI-Faktoren sind in der Online-Datenbank des Wuppertal Institutes unter www.mips-online.info abrufbar.

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Wirkungsweise industrieller Reststoffe in keramischen Massen zu klären, um diese für die keramische Industrie nutzbar zu machen. Nur wenn die Wirkmechanismen hinreichend bekannt sind, wird sich der Einsatz industrieller Reststoffe in keramischen Massen durchsetzen. Die Grundlage dafür ist die Kenntnis der Materialparameter. In diesem Kapitel werden die verwendeten Tone und Zusatzstoffe charakterisiert und die Herstellung von Masseversätzen und Probekörpern beschrieben.

Da natürlich anstehende Tone, wie sie in der keramischen Industrie beispielsweise für die Herstellung von Vormauerziegeln und Klinkern, Hintermauerziegeln oder Dachziegeln eingesetzt werden, Vielstoffsysteme aus einer großen Anzahl von Ton- und Nichttonmineralen sowie von Partikelgrößenverteilungen darstellen, wäre die Untersuchung an Modellsystemen bestehend aus einzelnen Mineralen wie beispielsweise Kaolinit oder Smectit nicht zielführend. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen an natürlich anstehenden Tönen und an Sekundärrohstoffen durchgeführt, wie sie industriell anfallen. Für die Untersuchungen wurden vier, unterschiedliche Gefüge ausbildende Tonrohstoffe sowie eine Auswahl industriell anfallender Glas- und Gesteinsmehle ausgewählt. Eine Zusammenstellung der verwendeten Materialien findet sich in Tabelle 4-1.

4.1 Tonrohstoffe

Die Rohstoffauswahl erfolgte in Anlehnung an die gefügeorientierte Rohstoffklassifizierung nach Freyburg (2004). Aus den von Freyburg für die Klassifizierung untersuchten Tönen wurde je ein typischer Vertreter der vier Rohstofftypen ausgewählt. Die Zusammenstellung aller untersuchten Parameter der Tonrohstoffe ist in der Anlage 1-1 enthalten.

4.1.1 Kaolinitischer Ton (Ton A)

Bei dem kaolinitischen Rohstoff (Ton A) handelt es sich um einen hochplastischen Ton tertiären Ursprungs aus der Niederlausitz mit 70 bis 75 M.-% Kaolinit, der in Form von pseudohexagonalen Plättchen und deren Anhäufungen zu voluminösen Gerüststrukturen vorliegt (Abbildung 4-1). Neben Kaolinit wurden Anteile an Muskovit (5 M.-%), illitischen Wechsellagerungstonmineralen einschließlich Smectit (14 M.-%) und Eisenminerale in Form von Siderit (FeCO_3) nachgewiesen (s. a. Kapitel 5.1.2). Weiterhin liegen Eisenminerale konkretionär als Magnesit (FeS_2) vor. Der Anteil an Eisenoxid wurde zu 3,26 M.-% bestimmt. Der Ton A zeichnet sich durch einen geringen Anteil an Quarz (7 M.-%) aus und ist carbonatfrei.

Tabelle 4-1: Verwendete Materialien und deren Bezeichnung

Lfd. Nr.	Materialien	Bezeichnung
Tonrohstoffe		
1	Kaolinitischer Ton	A
2	Illitisch-kaolinitischer Ton	B
3	Ton mit wirksamen Anteilen an quellfähigen Tonmineralen (Wechsellagerungstonminerale / Smectit / Dreischichtminerale)	C
4	Erdalkalicarbonatreicher Ton	D
Gesteinsmehle		
12-14	Granodiorit in drei Aufbereitungsgraden	S1-1 / S1-2 / S1-6
15	Diabas	S2
16	Grauwacke-Filterstaub	S3
17	Gesteinsmischung	S4
18	Granit-Filterkuchen	S5
Glasmehle		
5	Behälterglas	G1
6	Flachglas	G2
7-9	Borosilicatglas in drei Aufbereitungsgraden	G3-1 / G3-3 / G3-4
10	Glasschleifmehl	G4
11	KSP-Fraktion aus der Glasaufbereitung / aus der KSP-Aufbereitung	G6-1 / G6-2

Mit Hilfe der Cu-Triethylentetramin-Methode (s. a. Kapitel 5.1.8) wurde für den Ton A eine **Kationenaustauschkapazität** von 12 meq / 100 g gemessen. Als austauschbare Kationen wurden überwiegend Ca und Mg (jeweils 6 meq / 100 g) nachgewiesen. Die ausgetauschten Mengen an Na und K sind vernachlässigbar klein. Der pH-Wert von 6,3 liegt im leicht sauren Bereich. Dies begünstigt die Bildung von voluminösen Kartenhausstrukturen über Kanten(+)-Flächen(-)-Kontakte.

Zur Beurteilung des **Quellverhaltens** wurde das Wasseraufnahmevermögen nach Enslin bestimmt (s. a. Kapitel 5.1.6). Der Ton A zeigt das größte Quellvermögen mit einem Sättigungswert von 128,7 %. Dieser wird nach 45 min erreicht (Anlage 1-2). Der **Anmachwasserbedarf** nach Pfefferkorn bei einem Stauchverhältnis von 2 erreicht mit 51,4 M.-% ebenfalls den höchsten Wert aller Tone. Dies ist durch die hohe spezifische Oberfläche (BET) sowie die Anwesenheit quellfähiger Dreischichtsilicate begründet.

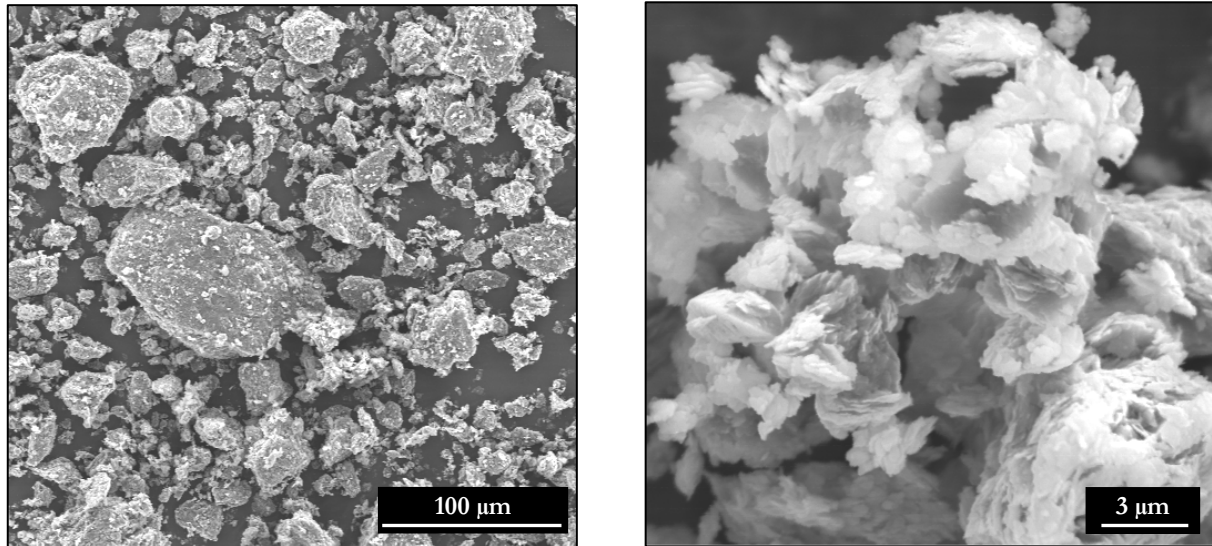


Abbildung 4-1: Mikrostruktur von Ton A (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV; s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Die **Partikelgrößenverteilung** (s. a. Kapitel 5.1.4) des Tons A ist gekennzeichnet durch eine maximale Korngröße von $10\text{ }\mu\text{m}$ und ein Maximum der Häufigkeitsfunktion von $0,57\text{ }\mu\text{m}$ (x_{modal}). Als weitere charakteristische Kenngröße gilt der Partikeldurchmesser bei 50 % Durchgang (Medianwert x_{50}). Dieser wurde bei Ton A zu $0,63\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Die **spezifische Oberfläche** nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) beträgt $49,74\text{ m}^2/\text{g}$. Der Ton A stellt die feinste Komponente aller Ausgangsstoffe dar.

Das **thermische Verhalten** des Tons A wurde mit Hilfe Simultaner Thermischer Analyse (STA) bestimmt (s. a. Kapitel 5.1.9). Es ist gekennzeichnet durch einen ausgeprägten endothermen Peak bei $91,5\text{ }^\circ\text{C}$, der auf die Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers zurückzuführen ist. Die Dehydroxilation des Kaolinites verdeutlicht ein endothermer Peak bei $548,2\text{ }^\circ\text{C}$, verbunden mit einem deutlichen Masseverlust. Ein weiteres charakteristisches Merkmal dieses Tons ist ein exothermer Ausschlag bei $944,1\text{ }^\circ\text{C}$, der auf Rekristallisationsvorgänge, d. h. auf Phasenneubildungen (z. B. Cristobalit, Spinell, Mullit) zurückzuführen ist (Grim & Bradley 1940, Schmidt 1972, Bain 1987). Ab etwa $1100\text{ }^\circ\text{C}$ setzt sehr langsam der Strukturzerfall ein, der bis $1300\text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht abgeschlossen ist.

4.1.2 Illitischer Ton (Ton B)

Ein Keuperton aus Thüringen mit Anteilen an Muskovit und illitischen Wechsellagerungstonmineralen von 39 M.-% wurde als typischer Vertreter des illitischen Rohstofftyps (Ton B) ausgewählt. Zusätzlich zum Muskovit, der in Form von tafeligen, blättrigen, schuppigen Partikeln vorliegt (Abbildung 4-2), wirken Quarz (32 M.-%) und Feldspäte (13 M.-%) als Magerungsbestandteile. Daneben liegen etwa 3 M.-% Calcit und Dolomit, 8 M.-% Kaolinit und 5 M.-% Eisenminerale vor (s. a. Kapitel 5.1.2).

Mit Hilfe der Cu-Triethylentetramin-Methode (s. a. Kapitel 5.1.8) wurde für Ton B eine **Kationenaustauschkapazität** von 14 meq / 100 g gemessen. Als austauschbare Kationen wurden überwiegend Ca-Ionen (12 meq / 100 g) nachgewiesen. Die ausgetauschten Mengen an Na und K sind vernachlässigbar klein. Der pH-Wert liegt mit 7,6 im neutralen Bereich, weshalb sowohl negativ geladene Kanten als auch negativ geladene Flächen vorliegen und somit die Ausbildung von Flächen-Flächen- oder Kanten-Flächenkontakten über Kationen begünstigt wird.

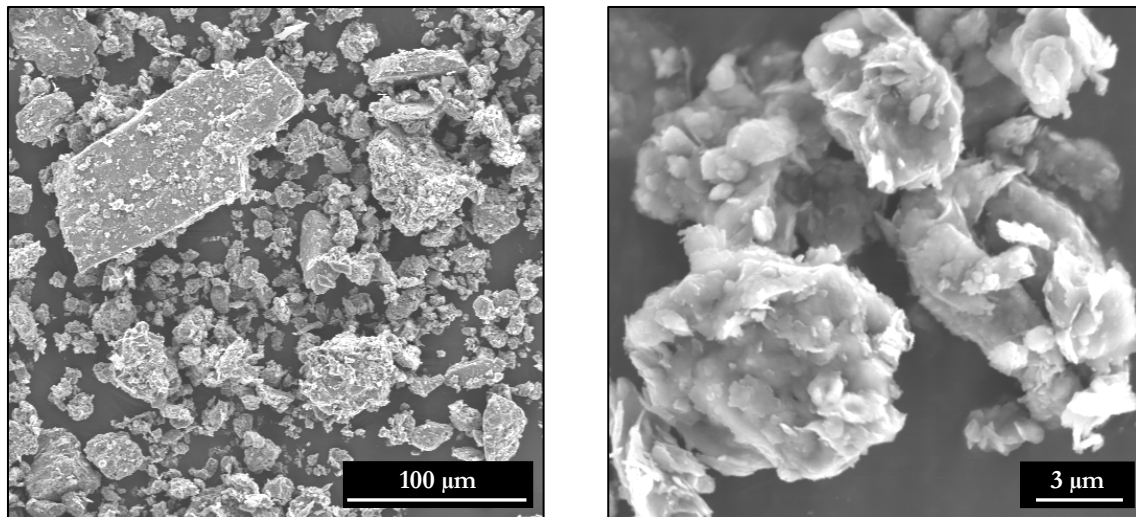


Abbildung 4-2: Mikrostruktur von Ton B (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV; s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Im Vergleich der Tone zeigt Ton B ein relativ geringes **Quellvermögen** (s. Kapitel 5.1.6) mit einem Sättigungswert von 80,67 %. Dieser wird nach 30 min erreicht (Anlage 1-2). Der **Anmachwasserbedarf** nach Pfefferkorn bei einem Stauchverhältnis von 2 beträgt 25,69 M.-% bei vergleichsweise großer spezifischer Oberfläche (BET). Das bedeutet, dass keine quellfähigen Dreischichtmineralen vorliegen können.

Die **Partikelgrößenverteilung** des Tons B (siehe Kapitel 5.1.4) ist durch einen relativ breiten Kurvenverlauf ohne eindeutiges Häufigkeitsmaximum ($x_{\text{modal}} = 37,97 \mu\text{m}$) gekennzeichnet. Die maximale Korngröße beträgt 400 µm. Der Partikeldurchmesser bei 50 % Durchgang (x_{50}) von 9,01 µm lässt jedoch auf hohe Feinanteile dieses Tons schließen, was die **spezifische Oberfläche** von 35,78 m²/g bestätigt.

Der Verlauf des **thermischen Verhaltens** (s. a. Kapitel 5.1.9) zeigt für Ton B einen ausgeprägten Peak bei 85,2 °C, der die Abspaltung des adsorptiv gebundenen Wassers kennzeichnet. Ein breiter exothermer Peak bei etwa 400 °C ist auf die Oxidation der Eisenminerale zurückzuführen. Kennzeichnend für die Dehydroxilation illitischer Tone ist ein relativ schwacher, endothermer Peak bei 564 °C (Schmidt 1972, Bain 1987). Der Strukturzerfall ist an einem endothermen Peak bei etwa 1200 °C zu erkennen.

4.1.3 Ton mit quellfähigen Dreischichtsilicaten (Ton C)

Der holozäne Beckenton aus Niedersachsen als charakteristischer Vertreter des Rohstofftyps C enthält Anteile an illitischen Wechsellagerungstonmineralen und Smectit von insgesamt 18 M.-% (s. a. Kapitel 5.1.2). Diese sind im Rasterelektronenmikroskop (s. a. Kapitel 5.1.5) als runde, unregelmäßig geformte Blättchen sichtbar (Abbildung 4-3). Daneben liegen Magerungsbestandteile in Form von 30 M.-% Quarz, 11 M.-% Feldspäten und 20 M.-% Muskovit vor. Kaolinit ist mit 15 M.-%, Eisenminerale sind mit 4 M.-% und Carbonate mit etwa 3 M.-% enthalten.

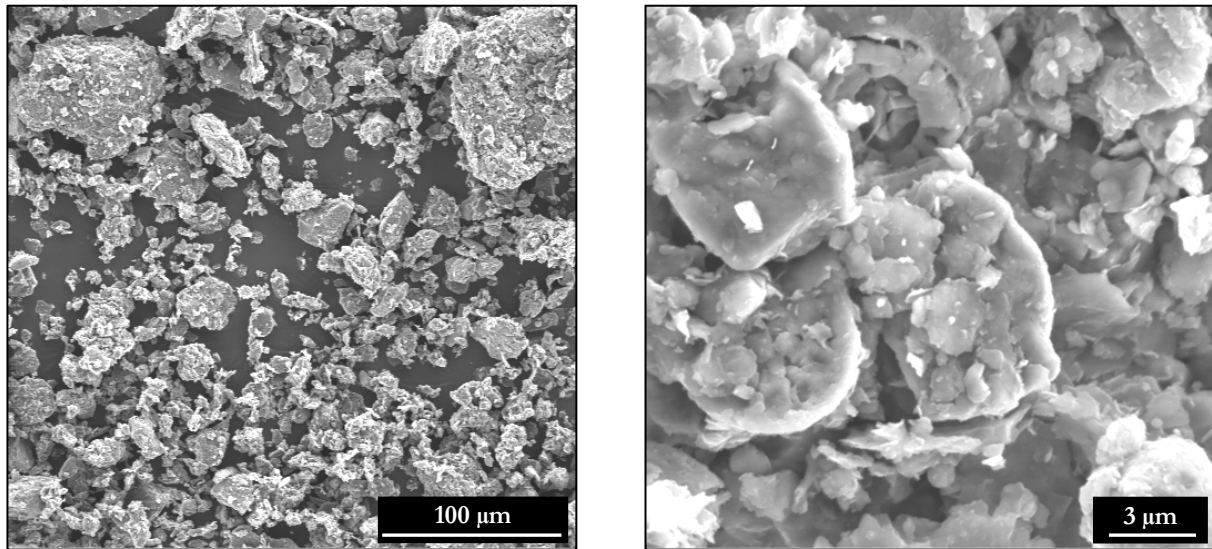


Abbildung 4-3: Mikrostruktur von Ton C (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV; s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Mit Hilfe der Cu-Triethylentetramin-Methode (s. a. Kapitel 5.1.8) wurde für den Ton C eine **Kationenaustauschkapazität** von 28 meq / 100 g gemessen. Als austauschbare Kationen wurden überwiegend Ca-Ionen (24 meq / 100 g) neben geringen Mengen Mg-Ionen nachgewiesen. Die ausgetauschten Mengen an Na und K sind vernachlässigbar klein.

Der pH-Wert liegt mit 8,9 im schwach basischen Bereich, weshalb sowohl negativ geladene Kanten als auch negativ geladene Flächen unterstellt werden können, die die Ausbildung von Flächen-Flächen- oder Kanten-Flächenkontakten über Kationen begünstigen.

Im Vergleich der Tone zeigt Ton C ein ähnlich hohes **Quellvermögen** (s. a. Kapitel 5.1.6) wie Ton A mit einem Sättigungswert von 125,42 %, der nach 40 min erreicht wird (Anlage 1-2). Der **Anmachwasserbedarf** nach Pfefferkorn bei einem Stauchverhältnis von 2 beträgt 37,76 M.-% bei vergleichsweise geringer spezifischer Oberfläche (BET). Dies bestätigt den hohen Anteil an quellfähigen Dreischichtmineralen.

Die **Partikelgrößenverteilung** von Ton C ist durch eine maximale Korngröße von 250 µm und ein Maximum der Häufigkeitsfunktion von 2,27 µm (x_{modal}) gekennzeichnet. Die **spezifische Oberfläche** nach BET beträgt 24,22 m²/g (s. a. Kapitel 5.1.4).

Das **thermische Verhalten** von Ton C (s. a. Kapitel 5.1.9) ist durch einen ausgeprägten endothermen Peak bei 90,8 °C gekennzeichnet, der die Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers charakterisiert. Ein exothermer Peak bei 328,5 °C deutet auf die Verbrennung von organischen Bestandteilen hin. Mit Hilfe des gleichzeitigen Masseverlustes werden diese mit 3,40 M.-% angegeben. Ein schwacher exothermer Peak oberhalb von 400 °C ist für die Oxidation der Eisenmi-

nerale charakteristisch. Die Dehydroxilation des Montmorillonits / Smectits ist nach Bain (1987) durch eine einfache oder doppelte Reaktion zwischen 500 °C und 800 °C gekennzeichnet. In Ton C laufen endotherme Reaktionen bei 525,7 °C und 780,0 °C ab. Oberhalb von 1100 °C kommt es zu einem relativ starken und schnellen Strukturzerfall.

4.1.4 Erdalkalicarbonatreicher Ton (Ton D)

Als typischer Vertreter des erdalkalicarbonatreichen Rohstofftyps (Ton D) wurde ein glazigener Bändertonmergel quartären Ursprungs aus Brandenburg mit charakteristischen Gesamtcarbonatgehalten von 20 M.-% in Form von Calcit (15 M.-%) und Dolomit (5 M.-%) ausgewählt. Weitere magernde Bestandteile (siehe Abbildung 4-4) sind in Form von 37 M.-% Quarz, 7 M.-% Feldspäten und 20 M.-% Muskovit-Illit enthalten, was in einer sehr geringen Plastizität dieses Rohstoffs resultiert. Zudem wurden 15 M.-% Kaolinit und 1 M.-% Eisenminerale nachgewiesen.

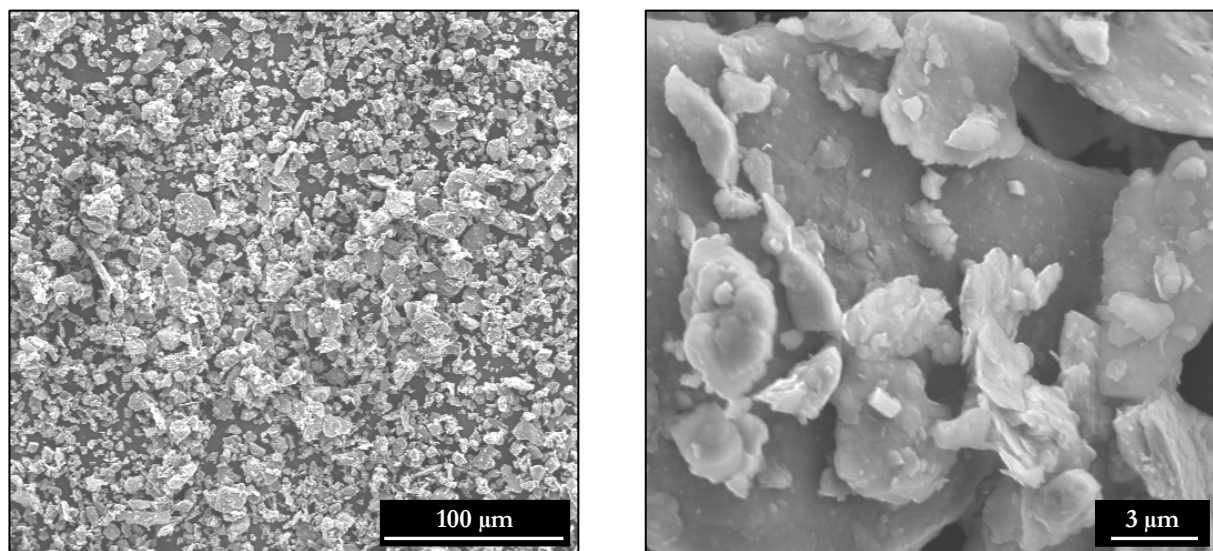


Abbildung 4-4: Mikrostruktur von Ton D (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV; s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Mit Hilfe der Cu-Triethyltetramin-Methode (s. a. Kapitel 5.1.8) wurde für Ton D eine **Kationenaustauschkapazität** von 10 meq / 100 g gemessen. Als austauschbare Kationen wurden überwiegend Ca-Ionen (9 meq / 100 g) nachgewiesen. Da Ton D hohe Carbonatanteile enthält, ist nicht auszuschließen, dass ein Teil der gemessenen Ca-Ionen aus gelösten Carbonaten stammt. Die ausgetauschten Mengen an Na und K sind vernachlässigbar klein.

Der pH-Wert liegt mit 9,2 im basischen Bereich, was auf negativ geladene Kanten und negativ geladene Flächen schließen lässt. Dies begünstigt die Ausbildung von Flächen-Flächen- oder Kanten-Flächenkontakten über Kationen.

Im Vergleich der Tone zeigt Ton D das geringste **Quellvermögen** (s. a. Kapitel 5.1.6) mit einem Sättigungswert von 67,67 %, der nach 20 min erreicht wird (Anlage 1-2). Der **Anmachwassergehalt** nach Pfefferkorn bei einem Stauchverhältnis von 2 beträgt 22,49 M.-% bei geringer spezifischer Oberfläche. Dadurch kann die Anwesenheit quellfähiger Dreischichtsilicate ausgeschlossen werden.

Die **Partikelgrößenverteilung** von Ton D (s. a. Kapitel 5.1.4) ist durch eine maximale Korngröße von 400 μm und ein Maximum der Häufigkeitsfunktion von 11,29 μm (x_{modal}) gekennzeichnet. Die **spezifische Oberfläche** nach BET beträgt 14,98 m^2/g .

Das **thermische Verhalten** des Tons D (s. a. Kapitel 5.1.9) ist durch einen ausgeprägten endothermen Peak bei 84,6 °C gekennzeichnet, der auf die Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers zurückzuführen ist. Die Dehydroxilation der Tonminerale ist durch einen schwachen endothermen Peak bei 515,1 °C gekennzeichnet. Charakteristisch für die Dissoziation der Carbonate Calcit und Dolomit ist ein ausgeprägter endothermer Peak bei 817 °C, der mit einem deutlichen Masseverlust verbunden ist (Schmidt 1972, Bain 1987). Ab etwa 1050 °C tritt der Strukturzerfall ein.

4.2 Zusatzstoffe

4.2.1 Natursteinmehle

Im Folgenden werden die für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Gesteinsmehle erläutert. Die Charakteristika der Gesteinsreststoffe sind in der Anlage 1-3 zusammengefasst.

Der **Granodiorit S1** fällt beim Gesteinsabbau für Gesteinskörnungen (für Beton / Asphalt, Tragschichten im Straßenbau, Splitt, Sand, Schotter) als Unterkörnung an. Im Lieferwerk entstehen bis zu 10.000 t/a, die bereits zum größten Teil vermarktet werden. Etwa 1000 t/a fallen davon als Filterstaub an. Für die Untersuchungen wurden zwei Aufbereitungsgrade (S1-1 und S1-2) zur Verfügung gestellt. Das Granodioritmehl S1-1 wurde zudem feinaufgemahlen (s. a. Kapitel 1.1), sodass insgesamt drei Aufbereitungsgrade für die Untersuchungen genutzt werden konnten. Die Feinheit der drei Granodioritmehle nimmt in der Reihenfolge S1-2 – S1-1 – S1-6 zu (Anlage 1-4). Mit Medianwerten x_{50} der Partikelgrößenverteilung von 201,0 μm (S1-2), 20,46 μm (S1-1) und 9,25 μm (S1-6) sowie Oberflächen nach BET von 0,57 m^2/g (S1-2), 1,69 m^2/g (S1-1) und 2,15 m^2/g (S1-6) stellen die Granodioritmehle die größten der verwendeten Natursteinmehle dar (s. a. Kapitel 5.1.4).

Die mineralogische Zusammensetzung des Granodiorits ist durch hohe Anteile der magernden Minerale Quarz, Albit und Orthoklas gekennzeichnet, die durch ein scharfkantiges Erscheinungsbild gekennzeichnet sind (Abbildung 4-5). Daneben wurden geringe Mengen Chlorit sowie Glimmer in Form von Biotit nachgewiesen. Carbonate sind kaum vorhanden (s. a. Kapitel 5.1.2).

Der Verlauf der STA-Kurven der Mehle S1-2 und S1-6 lässt aufgrund der bei S1-6 etwas ausgeprägteren endothermen Peaks bei 76,2 °C und 679,6 °C auf geringfügig höhere Glimmeranteile gegenüber S1-2 schließen. Der Strukturzerfall beider Mehle setzt bei etwa 1050 °C ein und ist für S1-6 bei etwa 30 K tieferen Temperaturen abgeschlossen (1223 °C i. V. zu 1257 °C). Organische Anteile wurden weder mit FTIR noch mit STA nachgewiesen (s. a. Kapitel 5.1.3 und 5.1.9).

Als wasserlösliche Ionen wurden überwiegend Ca mit etwa 0,13 mmol/l und geringe Konzentrationen von N, K, Na, S und Mg (in abnehmender Reihenfolge) bestimmt. In der Lösung stellten sich pH-Werte von 9,4 (S1-2), 9,6 (S1-1) und 9,7 (S1-2) ein (s. a. Kapitel 5.1.1).

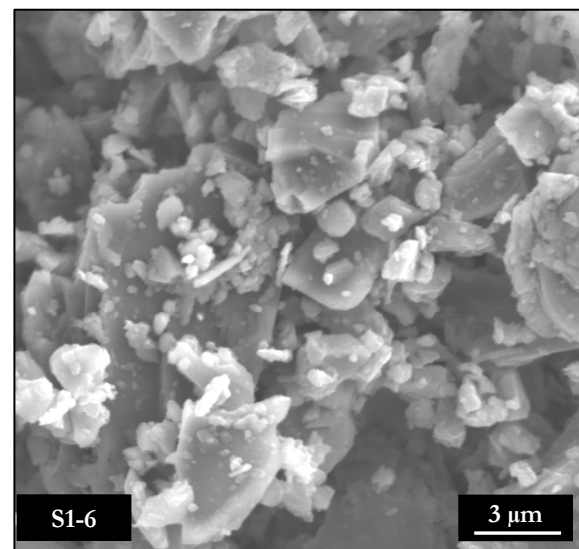
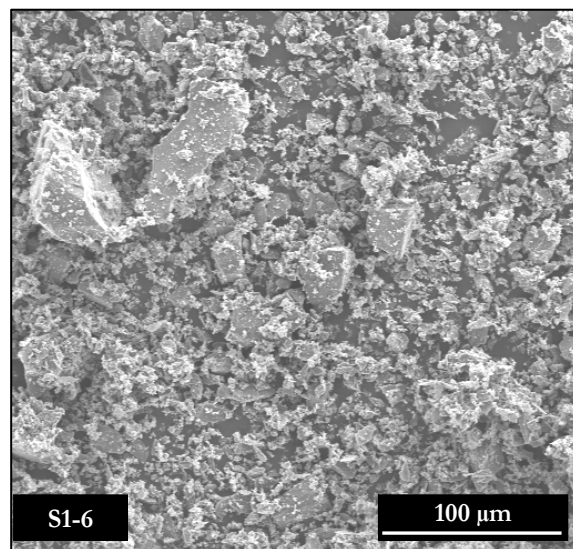
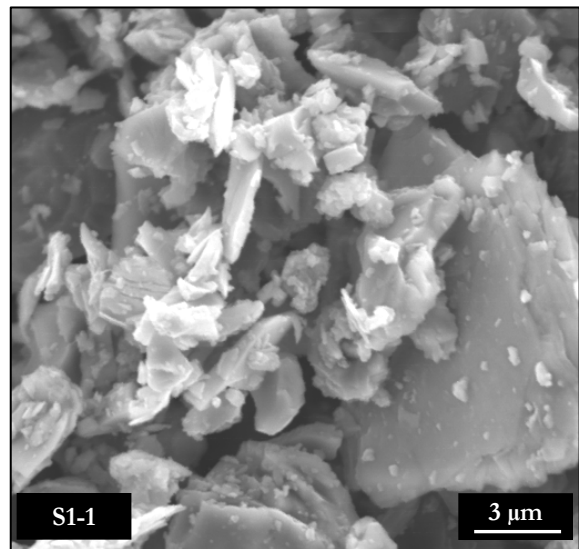
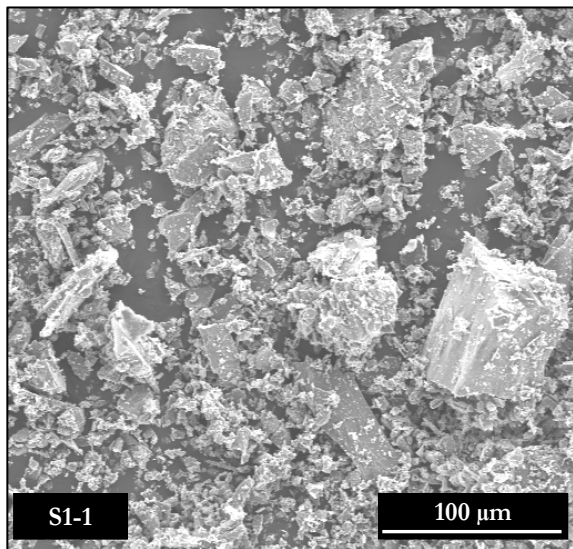
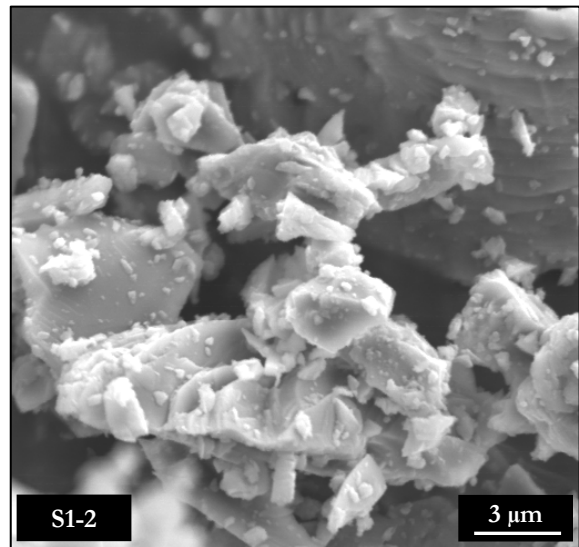
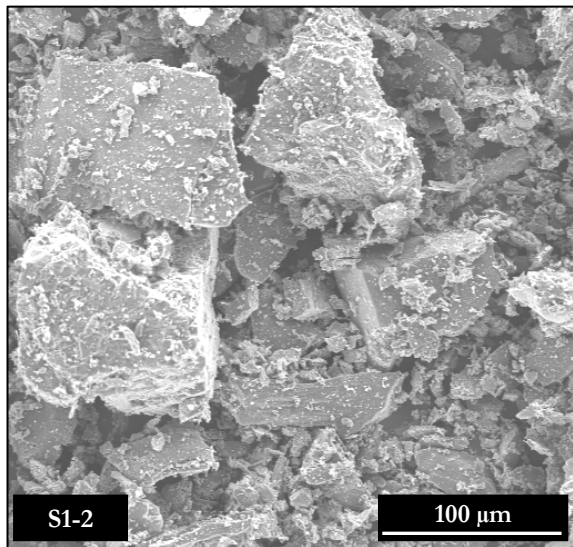


Abbildung 4-5: Mikrostruktur des Granodiorits S1 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re), zunehmende Feinheit von oben nach unten

Das **Diabasmehl S2** fällt ebenso beim Gesteinsabbau für Gesteinskörnungen (für Beton / Asphalt, Tragschichten im Straßenbau, Splitt, Sand, Schotter) als Unterkörnung an. Im Lieferwerk entstehen etwa 2000 t/a, die als Dünger (Landwirtschaft) und Füller (Asphaltbau) verwertet oder auf Rückstandshalden deponiert werden.

Granulometrisch zeichnet es sich durch einen Medianwert x_{50} der Partikelgrößenverteilung von 12,94 μm und eine spezifische Oberfläche von 5,68 m^2/g aus. Die mineralogische Zusammensetzung wird durch hohe Calcit- und geringe Quarzanteile charakterisiert. Die Carbonatanteile werden bei der FTIR (s. a. Kapitel 5.1.3) durch Absorptionsbanden bei einer Wellenzahl von 1438 cm^{-1} und zusätzlich bei der STA (s. a. Kapitel 5.1.9) durch einen ausgeprägten endothermen Peak bei 820,2 °C bei gleichzeitigem Masseverlust bestätigt. Daneben wurden durch Röntgendiffraktometrie (s. a. Kapitel 5.1.2) Feldspäte sowie Tonminerale in Form von Chlorit und geringe Mengen eines quellfähigen Wechsellagerungstonminerals (Rectorit) nachgewiesen, was ebenfalls im Kurvenverlauf der STA durch endotherme Peaks bei 86,9 °C (Dehydratation) und bei 589,4 °C (Dehydroxilation) abzulesen ist. Der Strukturzerfall setzt ab etwa 1100 °C ein und ist bei etwa 1220 °C abgeschlossen.

Als wasserlösliche Ionen wurden überwiegend Ca mit 0,16 mmol/l und geringe Konzentrationen N, Mg, K, Na und Cl (in abnehmender Reihenfolge) bestimmt. In der Lösung stellte sich ein pH-Wert von 9,5 ein (s. a. Kapitel 5.1.1).

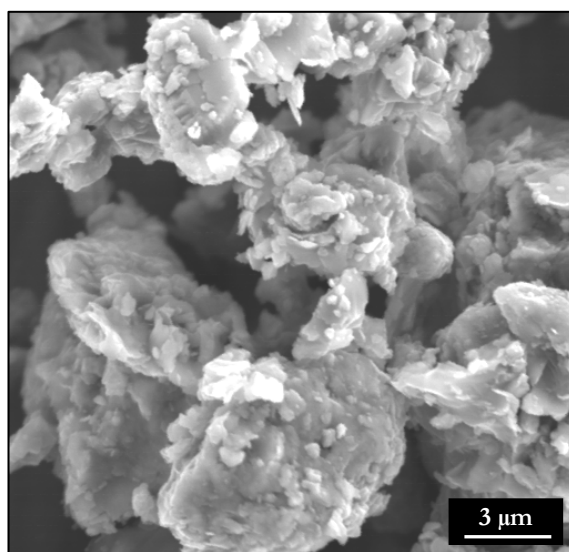
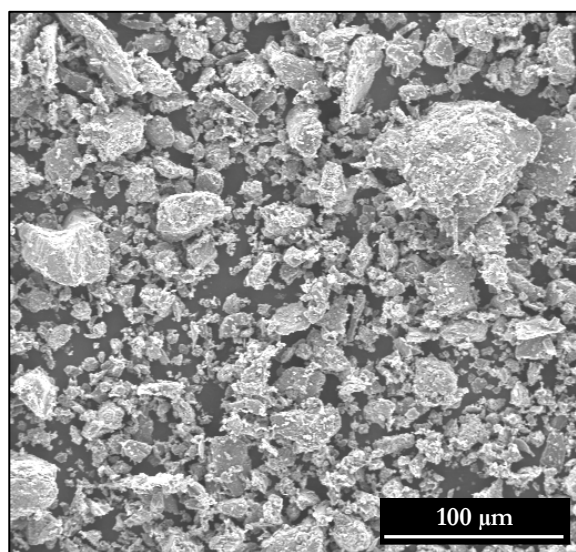


Abbildung 4-6: Mikrostruktur des Diabas S2 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Bei der **Grauwacke S3** handelt es sich um einen Filterstaub, der bei der Herstellung von Gesteinskörnungen (für Beton / Asphalt, Tragschichten im Straßenbau, Splitt, Sand, Schotter) und von Wasserbausteinen für den Garten- und Landschaftsbau anfällt. Derzeit wird jährlich eine Menge von 200 t deponiert. Zudem fällt das Material als Grauwacke-Sand 0/2 mm mit einer Menge von etwa 20.000 t/a an. Dieses wird zum Teil als Verfüllsand verwertet und zum Teil deponiert.

Granulometrisch zeichnet sich der Grauwacke-Filterstaub durch einen Medianwert x_{50} der Partikelgrößenverteilung von 17,64 μm und eine spezifische Oberfläche von 5,17 m^2/g aus.

Durch Röntgendiffraktometrie (s. a. Kapitel 5.1.2) wurden hauptsächlich Quarz (31 M.-%), Feldspäte (insgesamt 25 M.-%) und Glimmer (insgesamt 37 M.-%) nachgewiesen. Daneben existieren Chlorit (etwa 5 M.-%) und geringe Mengen Hornblende (Ferropargasit). Carbonate liegen mit 0,5 M.-% (XRD) und einer marginalen Absorptionsbande bei 1440 cm^{-1} (FTIR) im Bereich der Nachweisgrenze und wurden durch STA nicht detektiert. Ein exothermer Peak bei $529,7\text{ °C}$ verbunden mit Masseverlust deutet auf FeS in Form von Pyrit oder Markasit hin (Bain 1987). Aus der STA-Kurve lässt sich der Beginn des Strukturzerfalls bei etwa 1080 °C ablesen, der bei 1238 °C abgeschlossen ist.

Als wasserlösliche Ionen wurden überwiegend Ca mit $0,12\text{ mmol/l}$ und geringe Konzentrationen K, Mg, Na und S (in abnehmender Reihenfolge) bestimmt. In der Lösung stellte sich ein pH-Wert von 9,6 ein (s. a. Kapitel 5.1.1).

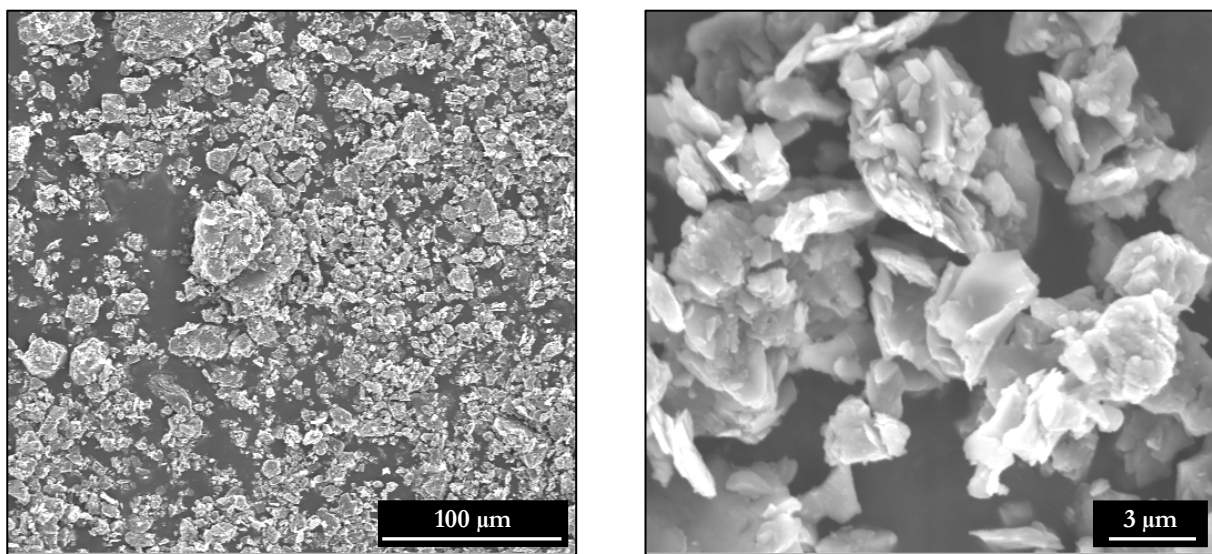


Abbildung 4-7: Mikrostruktur der Grauwacke S3 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Die **Gesteinsmischung S4** fällt als Feinanteil $< 63\text{ µm}$ beim Waschen von Sand (0/4) und der nachfolgenden Trennung mittels Hydrozyklon als Filterpressenmaterial an. Da es beim Waschen zur Mischung verschiedener Gesteine (Porphyry, Granit, Glimmerschiefer) aus unterschiedlichen Gebieten kommt, weist das Material eine stark schwankende Zusammensetzung auf, was sich in widersprüchlichen Analysen widerspiegelt.

Durch XRD-Analysen einer Probe aus dem Jahr 2004 wurden hohe Mengen Quarz und Glimmer sowie geringe und etwa gleiche Mengen Feldspäte, Calcit und Hämatit nachgewiesen. Die aktuelle Probe (2007), die für die vorliegenden Untersuchungen verwendet wurde, ist durch hohe Mengen Quarz (31 M.-%) und Feldspäte (41 M.-%) sowie durch Glimmer (16 M.-%) und Calcit (8 M.-%) gekennzeichnet. Carbonate wurden jedoch weder durch STA noch durch FTIR bestätigt. Der Strukturzerfall setzt ab etwa 1050 °C ein und ist bei etwa 1225 °C abgeschlossen (STA).

Granulometrisch ist das Material durch einen Medianwert x_{50} der Partikelgrößenverteilung von $20,63\text{ µm}$ und eine spezifische Oberfläche von $6,55\text{ m}^2/\text{g}$ gekennzeichnet.

Als wasserlösliche Ionen wurden überwiegend Ca mit 0,12 mmol/l und geringe Konzentrationen K, Mg, Na und S (in abnehmender Reihenfolge) bestimmt. In der Lösung stellte sich ein pH-Wert von 8,5 ein (s. a. Kapitel 5.1.1).

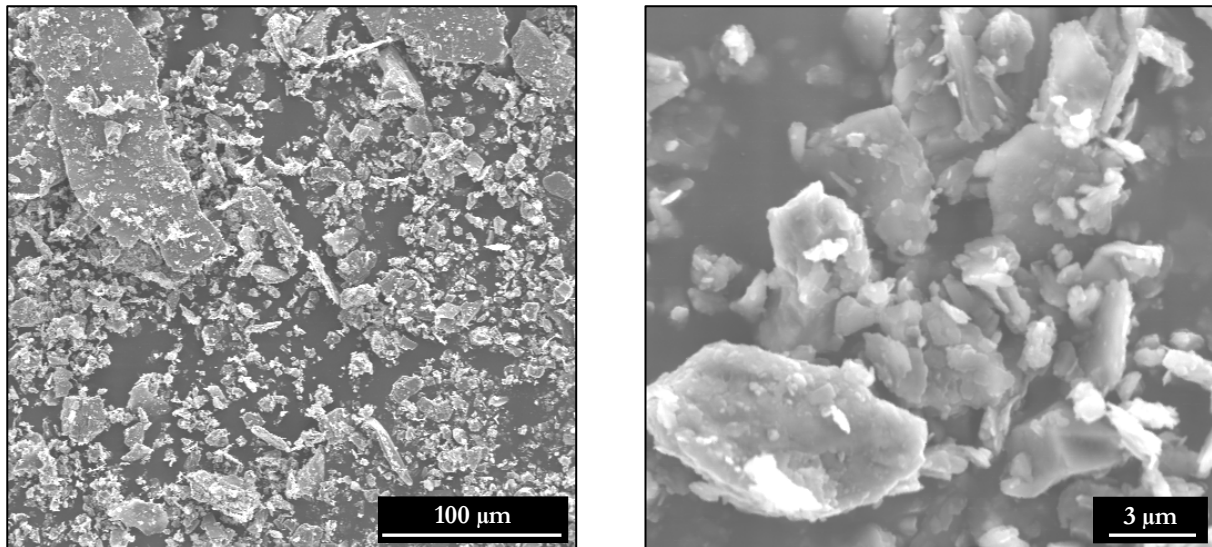


Abbildung 4-8: Mikrostruktur der Gesteinsmischung S4 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Auch das **Granitmehl S5** fällt bei der Herstellung von Gesteinskörnungen eines Granitsteinbruchs als Filterpressenrückstand während der Waschung an. Im Gegensatz zur Gesteinsmischung S4 variiert seine Zusammensetzung kaum. Das Granitmehl liegt in Form eines Schlammes mit einem Wassergehalt von 22,9 M.-% vor und fällt mit einer Menge von etwa 700.000 - 800.000 t/a (260.000 - 300.000 m³) an. Es wird überwiegend deponiert (Hunger & Brouwers 2008).

Granulometrisch ist das Granitmehl durch einen Medianwert x_{50} der Partikelgrößenverteilung von 17,46 µm und eine spezifische Oberfläche von 3,98 m²/g gekennzeichnet (s. a. Kapitel 5.1.4).

Durch Röntgendiffraktometrie (s. a. Kapitel 5.1.2) wurden überwiegend die magernden Minerale Quarz (36 M.-%) und Feldspäte (52 M.-%) sowie Glimmer in Form von Biotit und Muskovit (insgesamt 7 M.-%) gemessen, die im Rasterelektronenmikroskop scharfkantig erscheinen (Abbildung 4-9). Daneben existieren geringe Mengen Chlorit (3 M.-%) und Calcit (2 M.-%). Carbonate wurden durch STA (endothermer Peak bei 784 °C) und FTIR (Bande bei 1443 cm⁻¹) festgestellt, die jedoch auf höhere Calcitanteile schließen lassen (s. a. Kapitel 5.1.3 und 5.1.9). Diese Vermutung wird durch einen CaO-Gehalt von 6,76 M.-% (REM/EDX, s. a. Kapitel 5.1.1) gestützt. Zudem wurden durch FTIR organische Bestandteile ermittelt (Nachweisgrenze; keine Verbrennungsreaktion bei der STA). Der Strukturzerfall setzt bei etwa 1100 °C ein und ist bei etwa 1200 °C abgeschlossen (STA).

Als wasserlösliche Ionen wurden überwiegend Ca mit 0,2 mmol/l und S mit 0,1 mmol/l sowie geringe Konzentrationen K, Mg, Na und Cl (in abnehmender Reihenfolge) bestimmt. In der Lösung stellte sich ein pH-Wert von 9,5 ein (s. a. Kapitel 5.1.1).

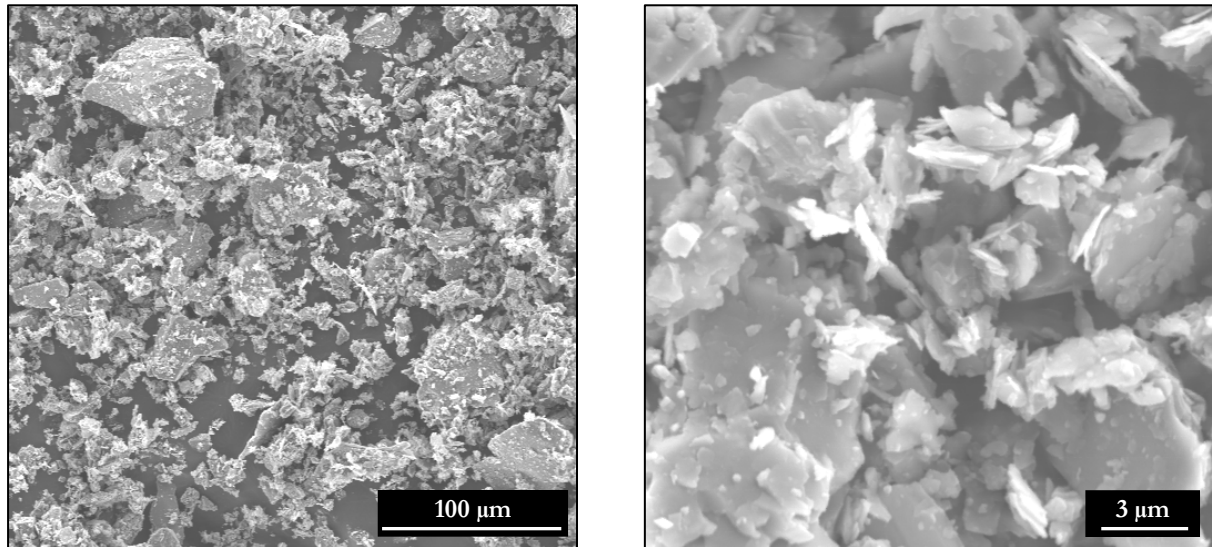


Abbildung 4-9: Mikrostruktur des Granitmehls S5 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

4.2.2 Glasmehle und glashaltige Zusatzstoffe

Die Untersuchungen wurden an fünf Glasmehlen bzw. glashaltigen Reststoffen durchgeführt. Die Charakteristika der Glasreststoffe sind in der Anlage 1-5 zusammengefasst.

Die **Glasmehle G1** bzw. **G2** stellen Recyclinggläser aus Behälter- bzw. Flachglas dar. Die Recyclingquote solcher Gläser wird für das Jahr 2006 mit 83,6 % angegeben und ist seit 2004 leicht rückläufig (BV Glasindustrie 2008).

Chemisch sind die Glasmehle G1 und G2 den Alkali-Erdalkali-Silicatgläsern zuzuordnen. Sie enthalten Na_2O -Anteile von 14,9 M.-% bzw. 16,2 M.-%, CaO -Anteile von 10,9 M.-% bzw. 10,4 M.-% sowie SiO_2 -Anteile von 69,7 M.-%. Charakteristisch für Glasmehle sind die im Vergleich zu den vorgestellten Natursteinmehlen höheren Konzentrationen an löslichen Natriumionen (etwa 0,22 mmol/l). Erdalkalien werden in ähnlichen Konzentrationen gelöst (0,06 bzw. 0,1 mmol/l Ca und 0,01 bzw. 0,04 mmol/l Mg). Daneben wurden N, K, S und Cl (in abnehmender Reihenfolge) nachgewiesen. In der Lösung stellen sich jeweils pH-Werte von 10 ein. Durch Rasterelektronenmikroskopie (s. a. Kapitel 5.1.5) wurden in beiden Glasmehlen Natriumsilicat-Nadeln (Wasserglas) detektiert (Abbildung 4-10).

Durch Röntgendiffraktometrie wurden keine kristallinen Anteile festgestellt. Organische Bestandteile wurden weder mit FTIR noch mit STA nachgewiesen. Die Gläser beginnen ab etwa 700 °C zu schmelzen. Die Rekristallisation der Gläser zeigt sich durch einen exothermen Peak bei etwa 1000 °C bis 1050 °C (STA).

Granulometrisch sind die Glasmehle G1 bzw. G2 durch Medianwerte x_{50} der Partikelgrößenverteilung von 17,16 µm bzw. 24,08 µm und spezifische Oberflächen von 0,60 m²/g bzw. 0,47 m²/g gekennzeichnet (s. a. Kapitel 5.1.4).

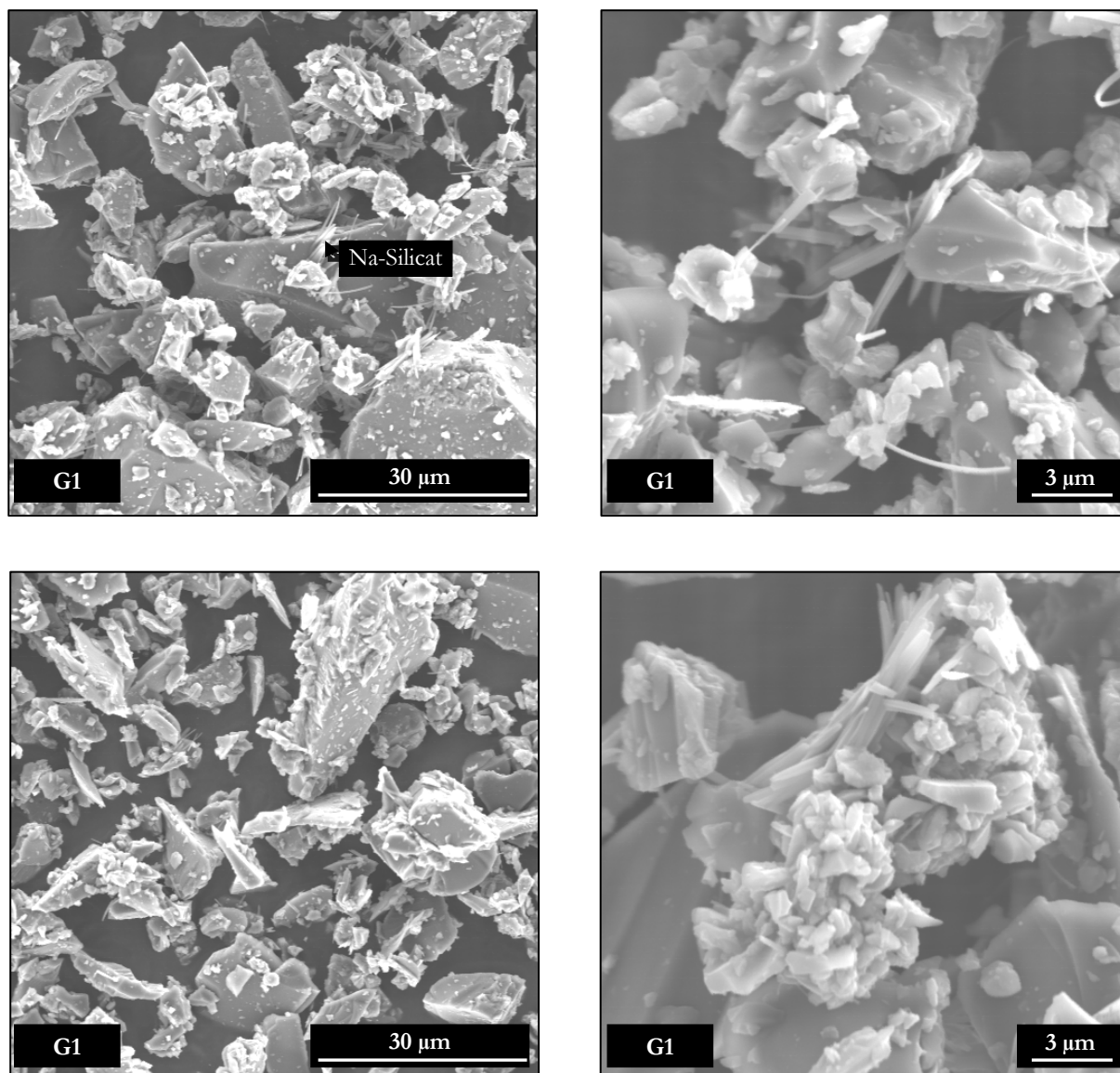


Abbildung 4-10: Mikrostruktur der Glasmehle G1 und G2 (SEM, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Das in den vorliegenden Untersuchungen verwendete, alkalifreie **Borosilicatglas G3** fällt im Recyclingprozess von Borofloatglas als Glasbruch an. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde es ausgewählt, weil sich dessen chemische Zusammensetzung deutlich von denen der Glasmehle G1 und G2 unterscheidet. Es enthält etwa 61 M.-% SiO_2 , 16 M.-% Al_2O_3 , je 8 M.-% B_2O_3 und CaO sowie 4 M.-% BaO und 3 M.-% MgO . Alkalien sind nicht vorhanden. Organische Bestandteile wurden weder durch FTIR noch durch STA detektiert.

Das Borosilicatglas wurde als Glasbruch zur Verfügung gestellt und, wie in Kapitel 1.1 beschrieben, in drei Feinheiten aufgemahlen. Die Proben G3-1, G3-3 bzw. G3-4 werden durch Medianwerte x_{50} der Partikelgrößenverteilung von 181,8 µm, 2,55 µm bzw. 3,79 µm und spezifische Oberflächen von 0,12 m²/g, 3,34 m²/g bzw. 2,30 m²/g gekennzeichnet (s. a. Kapitel 5.1.4).

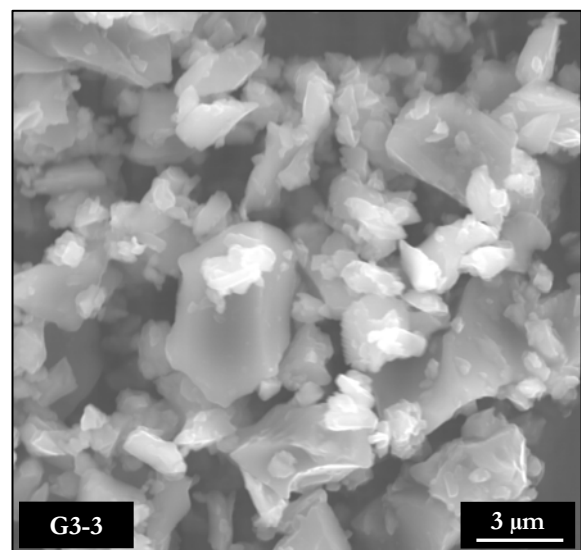
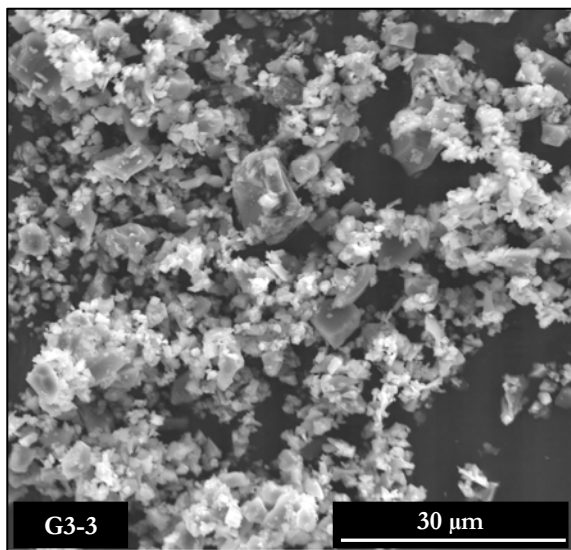
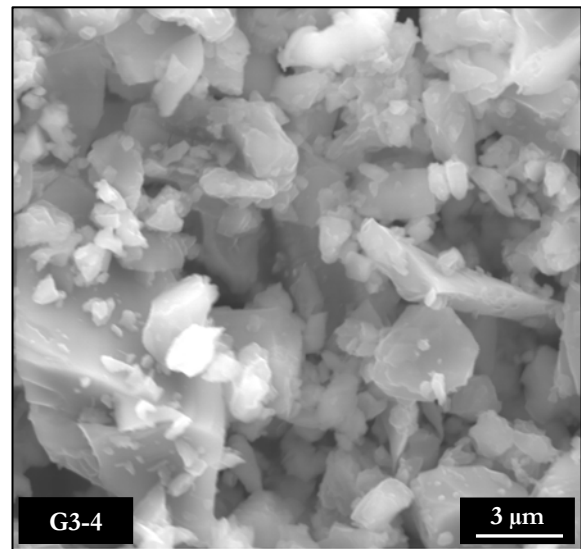
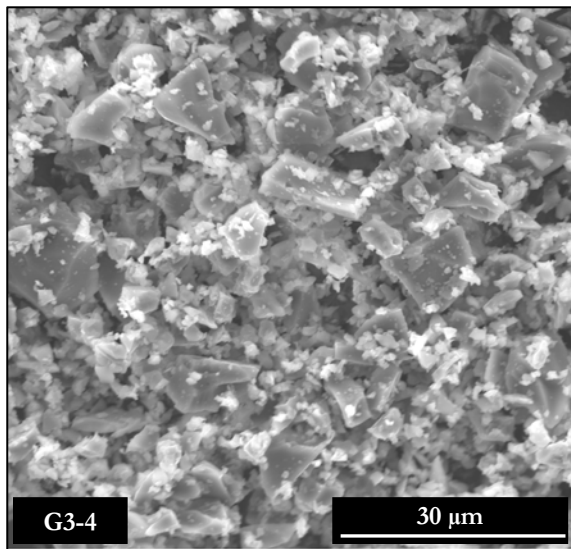
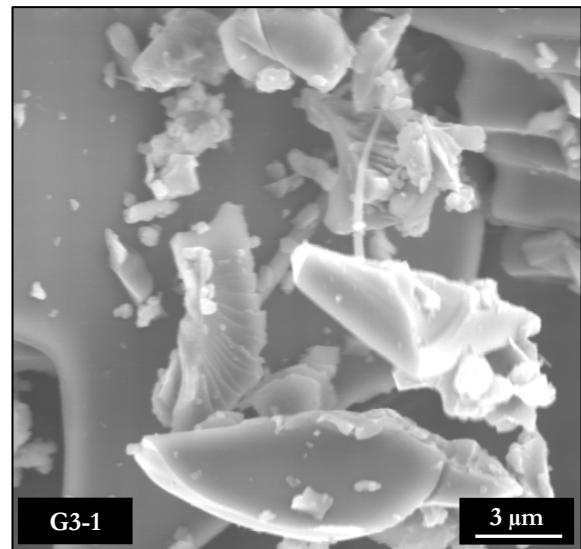
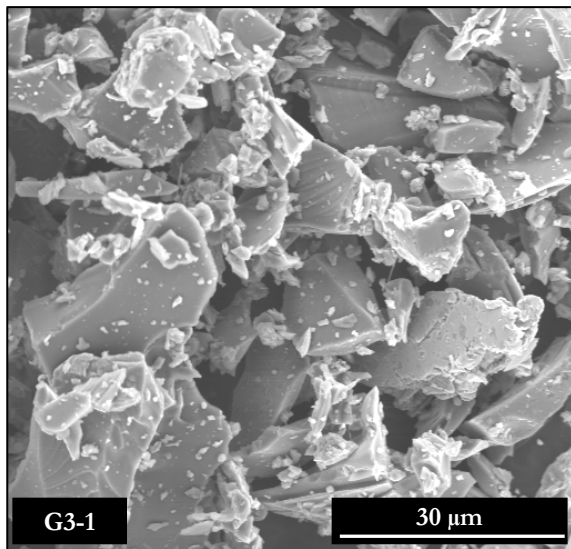


Abbildung 4-11: Mikrostruktur der Glasmehle G3-1, G3-4 und G3-3 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikel-
ausbildung im Detail (re); zunehmende Feinheit von oben nach unten

Als wasserlösliche Ionen wurden überwiegend Mg mit etwa 0,02 mmol/l (G3-1) bzw. 0,2 mmol/l (G3-3 / G3-4) und geringe Konzentrationen Ca und S (in abnehmender Reihenfolge) bestimmt. In der Lösung stellten sich pH-Werte von 7,6 (G3-1), 10,2 (G3-3) und 10,1 (G3-4) ein (s. a. Kapitel 5.1.1).

Die STA-Kurven zeigen, dass durch die Feinaufmahlung das Sintern des Glases zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Lediglich beim feinsten der drei Glasmehle (G3-3) ist bei etwa 1200 °C ein exothermer Peak sichtbar, der auf Rekristallisationsvorgänge aus der Schmelze zurückzuführen ist.

Das **Glasmehl G4** wurde aus einem bei der Flachglasbearbeitung anfallenden Glasschleifschlamm durch Trocknung gewonnen. Es fällt mit einem Feuchtegehalt zwischen 10 M.-% und 30 M.-% und in einer Menge von 500 t/a bis 700 t/a (im Lieferwerk) an. Aufgrund des durch die Schleifscheibenabnutzung enthaltenen Korunds kann das Schleifmehl der Glasschmelze nicht wieder zugeführt werden.

Das Glasschleifmehl ist durch eine chemische Zusammensetzung (s. a. Kapitel 5.1.1) von 72,39 M.-% SiO_2 , 11,89 M.-% Alkalien (11,59 M.-% Na_2O), 12,21 M.-% Erdalkalien (9 M.-% CaO) sowie geringe Anteile Al_2O_3 (1,93 M.-%) und Fe_2O_3 (1,59 M.-%) gekennzeichnet. Mittels FTIR (s. a. Kapitel 5.1.3) wurden organische Bestandteile detektiert. Es existieren Banden zwischen 3000 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} , was auf ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst hindeutet (Gottwald & Wachter 1997). Durch Simultane Thermische Analyse (s. a. Kapitel 5.1.9) wurde der Anteil organischer Bestandteile auf etwa 1 M.-% bestimmt. Durch Röntgendiffraktometrie wurde ein kristalliner Anteil in Form von etwa 2 M.-% Quarz bestimmt und somit der SiO_2 -Anteil des Glases zu 70,39 M.-% errechnet.

Wasserlösliche Ionen wurden mit 1,42 mmol/l Na und 0,16 mmol/l Ca sowie geringen Konzentrationen Mg, S, K, Cl, P (in abnehmender Reihenfolge) nachgewiesen. In der Lösung stellte sich ein pH-Wert von 10,1 ein.

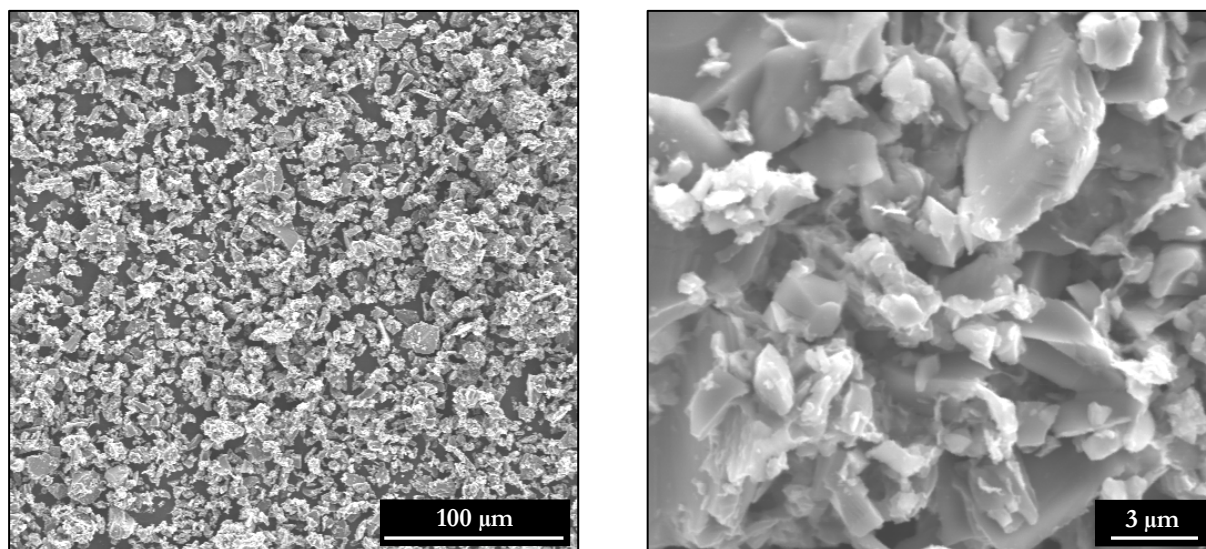


Abbildung 4-12: Mikrostruktur des Glasmehls G4 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re)

Granulometrisch wird das Glasmehl durch einen Medianwert x_{50} der Partikelgrößenverteilung von $5,6\text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $2,88\text{ m}^2/\text{g}$ gekennzeichnet (s. a. Kapitel 5.1.4). Die STA-Kurve zeigt ab etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ einen breiten exothermen Peak bei gleichzeitigem Masseverlust, der auf die Verbrennung der organischen Bestandteile zurückgeführt werden kann. Die Rekristallisation des Glases zeigt sich durch einen exothermen Peak bei etwa $950\text{ }^\circ\text{C}$ (STA).

Die **glashaltigen Zusatzstoffe G6-1 und G6-2** fallen als Reststoffe bei der Aufbereitung von Behälterglas für eine Wiederverwendung in der Glasschmelze als so genannte KSP-Fraktion (Keramik-Stein-Porzellan) an. Diese sind aufgrund von Verunreinigungen (organische und andere, die Glasschmelze beeinträchtigende Bestandteile) nicht für ein erneutes Einschmelzen in der Glasindustrie geeignet und werden derzeit deponiert. Die Anfallmenge beläuft sich im Lieferwerk auf etwa 3.000 t/a bis 4.000 t/a und wird deutschlandweit auf eine Menge von maximal 64.000 t/a geschätzt. Im Wesentlichen fällt das Material in den Fraktionen $0/60\text{ mm}$ (G6-1) und $0/8\text{ mm}$ (G6-2) an. Beide Zusatzstoffe wurden für die Untersuchungen nach Kapitel 1.1 aufbereitet.

Für die chemische Zusammensetzung (s. a. Kapitel 5.1.1) der in den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Proben G6-1 bzw. G6-2 sind SiO_2 -Gehalte von $71,81\text{ M.-%}$ bzw. $60,25\text{ M.-%}$, Al_2O_3 -Gehalte von $2,27\text{ M.-%}$ bzw. $13,57\text{ M.-%}$, Erdalkaligehalte (hauptsächlich CaO) von $14,23\text{ M.-%}$ bzw. $13,28\text{ M.-%}$ sowie Alkaligehalte (hauptsächlich Na_2O) von $11,7\text{ M.-%}$ bzw. $10,76\text{ M.-%}$ charakteristisch. Mittels FTIR (s. a. Kapitel 5.1.3) wurden organische Bestandteile detektiert. Es wurden Banden zwischen 3000 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} gemessen, was auf ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst hindeutet (Gottwald & Wachter 1997). Durch Simultane Thermische Analyse (s. a. Kapitel 5.1.9) wurden die Anteile organischer Bestandteile auf etwa 1 M.-% bestimmt. Durch Röntgendiffraktometrie wurden kristalline Anteile in Form von Quarz zu etwa 1 M.-% (G6-1) bzw. etwa 13 M.-% (G6-2) ermittelt. Damit errechnet sich der SiO_2 -Gehalt der Gläser zu $70,81\text{ M.-%}$ bzw. $47,30\text{ M.-%}$.

Wasserlösliche Ionen wurden durchschnittlich mit $0,14\text{ mmol/l Na}$ und $0,09\text{ mmol/l Ca}$ sowie geringen Konzentrationen Cl , Mg , S , und K (in abnehmender Reihenfolge) nachgewiesen. In der Lösung stellten sich pH-Werte von $9,8$ (G6-1) bzw. $9,9$ (G6-2) ein.

Granulometrisch sind die Zusatzstoffe G6-1 bzw. G6-2 durch Medianwerte x_{50} der Partikelgrößenverteilung von $244,9\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $199,1\text{ }\mu\text{m}$ und spezifische Oberflächen von $0,11\text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $0,24\text{ m}^2/\text{g}$ gekennzeichnet (s. a. Kapitel 5.1.4). Die STA-Kurven zeigen ab etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ exotherme Peaks bei einhergehendem Masseverlust, die auf die Verbrennung der organischen Bestandteile zurückgeführt werden können. Die Rekristallisation der Materialien zeigt sich durch einen exothermen Peak bei etwa $1080\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $1180\text{ }^\circ\text{C}$ (STA).

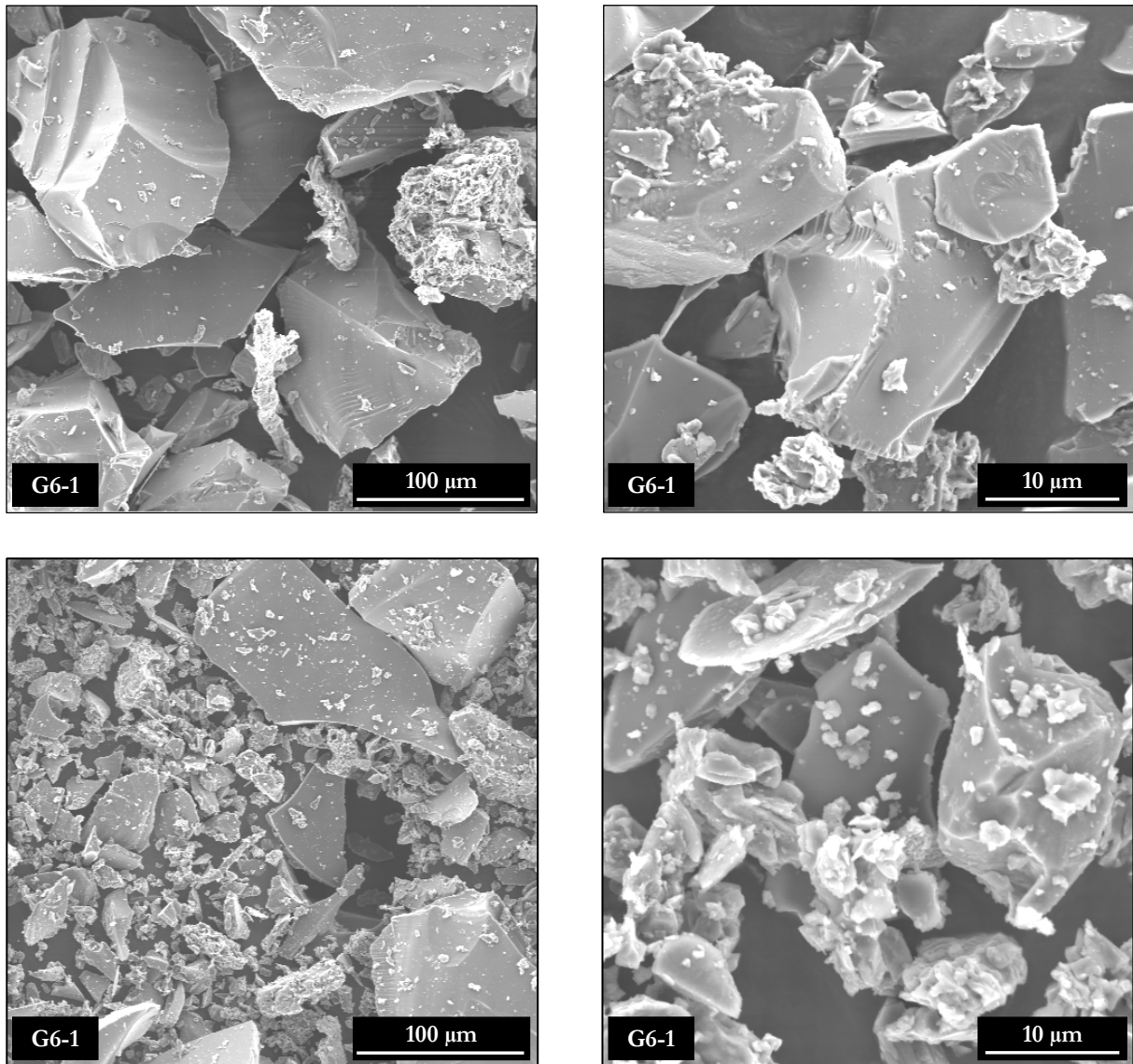


Abbildung 4-13: Mikrostruktur der Glasreststoffe G6-1 und G6-2 (SEM, Pulverpräparate, Kohlenstoffbedampfung, 15 kV, s. a. Kapitel 5.1.5); Übersicht zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (li); Partikelausbildung im Detail (re); zunehmende Feinheit von oben nach unten

4.3 Aufbereitung der Ausgangsstoffe

Die Ausgangsstoffe lagen zum Teil aufbereitet, zum Teil in stückiger Form vor. Letztere wurden zunächst auf den gleichen Aufbereitungsgrad, d. h. auf eine maximale Korngröße von 2 mm gebracht. Ausgangsstoffe, die als Schlamm anfielen, wurden vor der Aufbereitung bei 40 °C im Umlufttrockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Aufbereitung erfolgte an der Professur *Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung*. Es kamen ein Backenbrecher vom Typ H/BBg 2,5 für eine maximale Aufgabekorngröße von 150 mm, ein Backenbrecher vom Typ LKSB 100 x 63 für eine maximale Aufgabekorngröße von 40 mm sowie eine Feinprallmühle vom Typ Nossen für eine maximale Aufgabekorngröße von 10 mm und einem Austragssieb mit einer Siebweite von 2 mm zum Einsatz.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung des Einflusses der Partikelgrößenverteilung der Zusatzstoffe auf die Eigenschaften keramischer Massen. Deshalb wurden das Granodioritmehl S1-1 und das Borosilicatglas G3 feinstaufbereitet.

Die Aufmahlung des Granodioritmehls erfolgte durch Trockenmahlung mittels Laborschwingmühle des Typs LS 60 mit einem Mahlbehälter aus Hartporzellan und Mahlkugeln aus Porzellan mit einem Durchmesser von 12 mm. Da eine möglichst hohe Mahlfeinheit bei geringstmöglichem Energieeintrag angestrebt wurde, wurden zuvor Testmahlungen durchgeführt. Die bei verschiedenen Mahldauern erhaltenen Partikelgrößenverteilungen wurden der Mahldauer gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in der Anlage 1-4 dargestellt.

Es kann festgestellt werden, dass sich durch Mahldauern von 5, 10 und 15 min keine signifikanten Änderungen der Partikelgrößen im Vergleich zum Granodioritmehl S1-1 einstellen. Demgegenüber führen Mahldauern von sowohl 1 h als auch 5 h zu einer etwa 20 %-igen Verringerung des Medianwerts x_{50} . Daher wurde eine Mahldauer von 1 h für die Feinaufbereitung des Granodioritmehls S1-1 gewählt. Das dabei entstandene Gesteinsmehl wird mit S1-6 bezeichnet (Eigenschaften siehe Anlage 1-3).

Die Feinaufbereitung des Borosilicatglases erfolgte durch Trockenmahlung mittels MaxxMill R02 Maxx durch die Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim unter Verwendung eines Mahlbehälters aus VA-Stahl sowie Mahlkugeln aus Korund mit einem Durchmesser von 4...5 mm. Durch die Variation der Mahlgutmenge wurden zwei Aufbereitungsgrade erzeugt. Das feiner aufgemahlene Glasmehl wird mit G3-3, das gröber aufbereitete Glasmehl mit G3-4 bezeichnet. Die Kennwerte der Partikelgrößenverteilung sind in der Anlage 1-6, weitere Eigenschaften in der Anlage 1-5 zusammengefasst.

4.4 Extrusionsmassen und Prüfkörper zur Bestimmung der Scherbeneigenschaften

Zur Untersuchung der Anmachwassergehalte und der Scherbeneigenschaften wurden Extrusionsmassen und Prüfkörper wie folgt hergestellt.

Die getrockneten Tone und Zusatzstoffe wurden mit Anteilen von 50...100 M.-% Ton und entsprechend 0...50 M.-% Zusatzstoff per Hand gemischt und homogenisiert. Insgesamt wurden 135 Mischungszusammensetzungen untersucht. Zu den trockenen Mischungen wurde deionisiertes Wasser bis zu derjenigen Menge schrittweise zudosiert, die die Herstellung einer plastischen und verpressfähigen Masse durch Mischen per Hand ermöglichte. Das heißt, es wurde für jede Masse der Wassergehalt zum Erreichen der optimalen Plastizität eingestellt.

Zum Aufschluss der Tonminerale wurden alle Massen 3 bis 5 Tage gemaukt und anschließend mit einer Laborstrangpresse (Netzsch, D) ohne Vakuum zu Prüfkörpern der Abmessungen (2,5 x 1,0 x 12) cm³ verpresst. Die Prüfkörper wurden mit Messmarken zur Bestimmung der Trocken- und Gesamtschwindung versehen.

Die Trocknung der Prüfkörper erfolgte zunächst bei Raumklima und anschließend im Labortrockenschrank UT 20 (Heraeus Instruments, D) bis zur Massekonstanz bei 100 °C. Gebrannt wurden die Prüfkörper im Gradientenofen SO 498 (Linn Elektrotherm, D) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K/min. Die Temperaturdifferenz zwischen zwei Prüfkörpern einer Masse (Brennreihe) betrug 10 K. In Abhängigkeit der Massezusammensetzungen wurden die folgenden Brenntemperaturen realisiert:

Versätze Ton A	BT zwischen 700 °C und 1200 °C,
Versätze Ton B	BT zwischen 650 °C und 1100 °C,
Versätze Ton C	BT zwischen 850 °C und 1080 °C,
Versätze Ton D	BT zwischen 650 °C und 1100 °C.

Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse widmet sich dieses Kapitel der Beschreibung aller Verfahrensweisen und der verwendeten Methoden, gegliedert in die Unterpunkte *Stoffliche Charakterisierung der Ausgangsstoffe*, *Bestimmung der Verarbeitungseigenschaften und Rheometrie*, *Bestimmung der Scherbeneigenschaften* sowie *Wertung der Ergebnisse mit Hilfe mathematischer Modellierung*.

5.1 Stoffliche Charakterisierung der Ausgangsstoffe

5.1.1 Chemische Analyse und wasserlösliche Ionen

Die Elementverteilung der Ausgangsstoffe wurde im Rasterelektronenmikroskop S-2700 LB (Hitachi, Japan) mit einem energiedispersiven Röntgendetektor EDS TRACOR Voyager 2100 (Noran Instruments, USA) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV gemessen. Zuvor wurden die Proben auf eine maximale Partikelgröße von 63 μm mit einem Mörser per Hand aufgemahlen und zum Erzeugen einer leitfähigen Oberfläche mit einer Kohlenstoffschicht bedampft.

Da für das rheologische Verhalten keramischer Massen die Art und der Anteil gelöster Ionen ausschlaggebend sind, wurden die wasserlöslichen Ionen aller Ausgangsstoffe bestimmt. Dies erfolgte über Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES; Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) in einem Optima 3000 Emissionsspektrometer (Perkin-Elmer, USA) durch die Professur *Bauchemie*. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode bestimmt. Die Proben wurden dafür zunächst auf < 63 μm mit einem Mörser per Hand aufgemahlen. Anschließend wurden 1,500 g Probe in 250 ml deionisiertem Wasser durch 15-stündiges Schütteln suspendiert sowie in einer Zentrifuge EBA 12 (Hettich, D) für 20 min bei 1600 U/min zentrifugiert. Die Analyse der Konzentrationen an Na, K, Ca, Mg, S, N, P und Cl erfolgte an der überstehenden Lösung.

5.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe wurde durch Röntgendiffraktion an Pulverpräparaten bestimmt. Dafür wurden die Proben mit einem Mörser per Hand auf eine maximale Partikelgröße von 40 μm aufgemahlen. Die Messung erfolgte mit einem Röntgendiffraktometer D 5000 (Siemens, D) in Bragg-Brentano-Geometrie und einer Kupferröhre als Röntgenquelle. Diese erzeugte eine Cu-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda \approx 0,154 \text{ nm}$.

Die mineralogische Zusammensetzung der Tone stammt aus früheren Untersuchungen (Freyburg et al. 2005) und wurde für die vorliegenden Untersuchungen übernommen. Für die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung der Tonrohstoffe wurden zunächst Übersichtsaufnahmen im Winkelbereich 4-60 °2-Theta bei einer Schrittweite von 0,05 ° und einer

Zählzeit von 2,5 s aufgenommen. Anschließend wurden mittels Schlämmverfahren hergestellte Sedimentationspräparate der Fraktionen $< 2\ \mu\text{m}$ und $< 6,3\ \mu\text{m}$ im gleichen Winkelbereich und bei gleicher Schrittweite jeweils vor und nach einer Ethylenglykolbedampfung und späterer Erhitzung auf $550\ ^\circ\text{C}$ gemessen. Aus den gewonnenen, halbquantitativen Daten lässt sich die mineralogische Zusammensetzung der Tonrohstoffe näherungsweise bestimmen.

Für die quantitative Mineralphasenanalyse der Zusatzstoffe wurden zunächst Übersichtsaufnahmen im Winkelbereich $4\text{--}60\ ^\circ\ 2\text{-Theta}$ bei einer Schrittweite von $0,018\ ^\circ$ und einer Zählzeit von 4 s aufgenommen. Bei allen Proben, in denen ein signifikanter kristalliner Anteil festgestellt wurde, erfolgte die Auswertung der kristallinen Anteile durch Rietveld-Analyse mit Hilfe der Software TopasR V3.0 (BRUKER AXS, D). Dies betrifft alle Gesteinsmehle sowie den Glasreststoff G6-2.

Um den röntgenamorphen Anteil des zum Teil kristallinen Glasreststoffes G6-2 zu bestimmen, wurde diesem ein innerer Standard in Form von 20 M.-% Calciumfluorid zugesetzt. Anschließend wurde ein Diffraktogramm dieser Probe im Winkelbereich $4\text{--}60\ ^\circ\ 2\text{-Theta}$ bei einer Schrittweite von $0,018\ ^\circ$ und einer Zählzeit von 4 s aufgenommen und der kristalline Anteil aus dem Verhältnis von zugegebenem zu gemessenem Standard ermittelt. Bei bekanntem kristallinen Anteil lässt sich der amorphe Anteil als Differenz zu 100 % sowie bezogen auf die Probe ohne Standard errechnen.

5.1.3 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) wurde untersucht, ob die Ausgangsstoffe organische Bestandteile enthalten. Die Messung erfolgte zunächst an Pulverpräparaten im Infrarotspektrometer FTS 175 C (BIO RAD) in abgeschwächter Totalreflexion (ATR). Anschließend wurde von jedem Ausgangsstoff je 0,1 g Probe in 1 ml Tetrachlorkohlenwasserstoff (CCl_4) suspendiert, um die in den Proben enthaltenen organischen Bestandteile zu lösen. Nach 24 h erfolgte die Messung der überstehenden Lösung im Infrarotspektrometer über einen Wellenzahlbereich von $4\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$.

Zur Bestimmung der organischen Anteile wurde ergänzend zur FTIR die Simultane Thermische Analyse (STA, siehe Kapitel 5.1.9) angewandt.

5.1.4 Granulometrische Parameter

Die granulometrische Zusammensetzung umfasst die Korn- bzw. Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche.

Die **Partikelgrößenverteilung** wurde durch Laserbeugungsanalyse in einem Coulter LS 230 (Coulter Cooperation Miami, USA) über einen Messbereich von $0,04\text{--}2000\ \mu\text{m}$ gemessen. Um die Bildung von Agglomeraten vor und während der Messung zu verhindern, wurden die Proben mit Ultraschall zwischen 2 und 6 min in Wasser dispergiert. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte durch die Professur *Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung*.

Als weitere granulometrische Kenngröße gilt die **spezifische Oberfläche** eines Materials. Zur Bestimmung der so genannten äußeren Oberfläche wurde das Verfahren nach Blaine angewandt, bei dem mit Hilfe des Strömungswiderstandes gegenüber Luft die volumenbezogene Oberfläche ermittelt wird. Für die Messungen wurden das Blaine-Wert-Messgerät BLAINE-STAR ZEB-2002-B (Wasagchemie Sythen GmbH, D) und ein Handblaine-Gerät verwendet. Die für die Mes-

sungen erforderliche Bestimmung der Reindichte erfolgte im Heliumvergleichspyknometer AccuPyc 1330 (Micromeritics GmbH, Mönchengladbach, D).

Da beim Verfahren nach Blaine weder Poren noch so genannte innere Oberflächen wie beispielsweise die bei Tonmineralen vorhandenen Zwischenschichträume erfasst werden, erfolgte zusätzlich die Bestimmung der inneren Oberfläche durch Stickstoff-Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET). Für die Messungen wurde das Gerät ASAP 2000 (Micromeritics, Mönchengladbach, D) verwendet.

5.1.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die optische Beurteilung der Partikelform und -oberfläche sowie der Partikelgrößenverteilung erfolgte an Pulverpräparaten aller Ausgangsstoffe im Rasterelektronenmikroskop S 2700 LB (Hitachi, Japan) unter Hochvakuum mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten, wurden die Proben vor der Untersuchung mit einer Kohlenstoffschicht bedampft.

5.1.6 Anmachwasserbedarf und Quellvermögen

Der **Anmachwasserbedarf** der Tone wurde durch das Verfahren nach Pfefferkorn in Anlehnung an die TGL 18887:1978 bestimmt. Dabei wird in Abhängigkeit des Wassergehaltes die Stauchung eines plastischen Probenzylinders mit definierten Abmessungen (Durchmesser 33 mm, Höhe 40 mm) bestimmt. Auf diesen Zylinder wird aus einer Höhe von 18,6 cm eine Platte mit einem Gewicht von 1192 g fallen gelassen und das Stauchverhältnis aus der Ausgangshöhe und der Höhe nach der Stauchung ermittelt. Der Anmachwasserbedarf nach Pfefferkorn ist definiert als derjenige Wassergehalt bezogen auf die Trockenmasse der Probe, der für ein Stauchverhältnis von 2 benötigt wird und stellt ein Maß für die Plastizität des Tons dar.

Die Proben wurden zunächst mit definierten Wassergehalten gemischt und zum Aufschluss der Tonminerale fünf Tage gelagert. Die Wassergehalte wurden so gewählt, dass sich mindestens ein Stauchverhältnis größer als 2 und mindestens ein Stauchverhältnis kleiner als 2 einstellt. Für jede Masse wurden Proben mit mindestens drei Wassergehalten geprüft und anschließend der für ein Stauchverhältnis von 2 erforderliche Wassergehalt linear interpoliert. Die jeweiligen Wassergehalte stellen Mittelwerte aus drei Messungen an verschiedenen Proben dar, die nicht der Stauchung unterzogen wurden.

Zur Beurteilung des Quellvermögens der Tone wurde das **Wasseraufnahmevermögen nach Enslin** nach TGL 18884:1983 bzw. in Anlehnung an DIN 18132:1995 bestimmt. Der Enslin-Wert ist ein Maß für die Eigenschaft quellfähiger Substanzen, Wasser bis zur Sättigung aufzusaugen und wird durch das Verhältnis der Masse des aufgesaugten Wassers zur Masse der Trockensubstanz definiert. Es wird der zeitliche Verlauf der Wasseraufnahme an getrockneten Proben (100 °C bis zur Massekonstanz) gemessen. Die bestimmten Enslin-Werte stellen Mittelwerte aus neun (Ton A und Ton B), 16 (Ton C) sowie drei (Ton D) Einzelwerten dar.

5.1.7 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung aller Ausgangsstoffe wurde im Tensiometer K100 (Krüss GmbH, D) nach der Wilhelmy-Platten-Methode mit den folgenden Messparametern gemessen.

Tabelle 5-1: Messparameter zur Bestimmung der Oberflächenspannung (Tensiometer K100, Krüss, D)

Geschwindigkeit der Oberflächendetektion	6 mm / min
Empfindlichkeit der Oberflächendetektion	0,01 g
Messintervall	100 s (1 Messung pro Sekunde)
Abbruchbedingung	Standardabweichung der letzten 5 Messungen 0 mN / m
Software zur Steuerung der Messung	Krüss Laboratory Desktop 3.0
Temperatur während der Messungen	24,1 °C

Vor jeder Messung wurde die Wilhelmy-Platte aus Platin (19,9 mm x 10 mm x 2 mm) durch Abspülen mit Isopropanol und anschließendem Ausglühen gereinigt. Die Reinigung des Probengefäßes erfolgte durch Auswaschen und anschließendes Abspülen mit Isopropanol.

Für die Messungen wurde je 2 g Probe in 200 ml deionisiertem Wasser durch mindestens 15-stündiges Schütteln bis unmittelbar vor den Probeneinbau suspendiert. Alle angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus drei Messungen dar.

5.1.8 Kationenaustauschkapazität (KAK) und austauschbare Kationen

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wurde über den Austausch von Kupfer(II)-Triethylentetramin (Cu-Trien) nach Meier & Kahr (1999) bestimmt. Dabei wird die Konzentrationsdifferenz des Komplexes in der Lösung vor und nach dem Kationenaustausch photometrisch gemessen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Kupfer(II)-Ionen einen stabilen, ultravioletten Komplex mit Triethylentetramin (Trien) bilden und gegenüber Tonmineralen eine hohe Affinität aufweisen. Im Vergleich zu den in der Vergangenheit verwendeten Cu(II)-Ethylendiamin-Komplexen wird die maximale Absorption von Cu-Trien bei gering konzentrierten Salzlösungen nicht durch andere Kationen und Anionen beeinflusst (Meyer & Kahr 1999).

Die Proben wurden nicht vorbehandelt und nicht getrocknet. Die Probenpräparation erfolgte nach Meier & Kahr (1999) wie folgt. Zunächst wurden 100 mg Probe mit 10 ml destilliertem Wasser und 5 ml einer 0,01 M Cu-Trien-Sulfat-Lösung versetzt. Diese Lösung wurde anschließend 2 Stunden im Überkopfschüttler geschüttelt, in einer Zentrifuge 5804 R (Eppendorf, D) 10 min bei 4500 U/min zentrifugiert sowie anschließend dekantiert und filtriert.

Die Analyse der Eluate erfolgte mittels ICP-OES im Optima 3000 Emissionsspektrometer (Perkin-Elmer, USA) nach EN ISO 11885. Es wurden die Gehalte an gelösten Cu, Na, K, Ca, Mg bestimmt.

Zusätzlich erfolgte die photometrische Bestimmung der verbleibenden Konzentration an Cu in der überstehenden Lösung mittels Spektralphotometer Spekol 11 (Carl-Zeiss, Jena, D). Die KAK wird durch den Vergleich der Cu-Trien-Lösung ohne Probe mit der überstehenden Lösung ermittelt. Dazu wurde die maximale Lichtextinktion beider Lösungen im Wellenlängenbereich von 580 nm bestimmt und daraus die KAK bezogen auf die Trockenmasse des Tons bei 100 °C be-

rechnet. Die Angabe der Kationenaustauschkapazität erfolgt in meq / 100 g. Darin bezeichnet die Einheit meq (Milliäquivalent) 1 mmol eines Stoffes bezogen auf seine Wertigkeit.

$$1 \text{ meq} = 1 \text{ mmol}/z \quad (2)$$

mit z: Äquivalentzahl – entspricht der Wertigkeit (z. B. $\text{Na}^+ = 1$, $\text{Ca}^{2+} = 2$, $\text{Al}^{3+} = 3$)

Da die ermittelten Werte nahe der Messbereichsgrenze lagen und vermutlich überbestimmt waren, wurden die Messungen mit einer Probenmenge von 300 mg wiederholt.

Die Bestimmung der KAK und der austauschbaren Kationen erfolgte durch die Professur *Bau-chemie*.

5.1.9 Simultane Thermische Analyse (STA)

Die Proben zur Bestimmung des thermischen Verhaltens wurden auf eine Korngröße von $< 63 \mu\text{m}$ mit einem Mörser per Hand aufgemahlen.

Die Simultane Thermische Analyse (STA) wurde in der Apparatur STA 409C (Netzsch, D) durchgeführt, welche mit einem DTA/TG-Probenhalter ausgerüstet ist. Die Messungen erfolgten im Korundtiegel und über einen Temperaturbereich von 20-1300 °C. Um die Vergleichbarkeit zu früheren Messungen zu gewährleisten, wurde eine Aufheizrate von 5 K/min gewählt. Als Referenzmaterial diente Korund.

5.2 Bestimmung der Verarbeitungseigenschaften und Rheometrie

5.2.1 Bestimmung des Anmachwassergehaltes

Durch die Zugabe von Zusatzstoffen wie Glas- und Gesteinsmehlen zu keramischen Massen werden deren Anmachwasserbedarf und damit das Verformungsverhalten, das Quell- und Bindevermögen, notwendige Trocknungsenergien sowie die Schwindmaße wesentlich verändert. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die Anmachwassergehalte aller verwendeten Extrusionsmassen (Verfahrensweise der Herstellung siehe Kapitel 1.1) nach der folgenden Gleichung bestimmt.

$$\text{AW} = (m_f - m_{tr}) / m_{tr} * 100 [\text{M.}\%] \quad (3)$$

Darin bedeuten:

m_f : Masse der feuchten Probe
 m_{tr} : Masse der trockenen Probe

Die angegebenen Anmachwassergehalte stellen Mittelwerte aus mindestens drei Einzelmessungen dar.

Zudem wurde an ausgewählten Massen der Anmachwasserbedarf nach Pfefferkorn (s. Kapitel 5.1.6) bestimmt, um die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf zusatzstoffmodifizierte Massen zu überprüfen.

5.2.2 Direkter Scherversuch

Um den Einfluss von Zusatzstoffen auf die innere Reibung und die Kohäsion keramischer Massen zu untersuchen, wurde an ausgewählten Massen (Tabelle 5-2) die Scherfestigkeit im direkten Scherversuch in Anlehnung an DIN 18137-3:2002 bestimmt. Die Prüfung erfolgte durch die Professur *Bodenmechanik*. Es wurden Teilversuche mit Normalspannungen von 50 kN/m², 100 kN/m², 150 kN/m² und 200 kN/m² durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit im Schervorgang betrug 0,003 mm/min bei einer Tastzeit von 30 s.

Tabelle 5-2: Proben zur Bestimmung der Scherfestigkeit

Tone	Versätze	
Ton A	A + 50 M.-% S2	A + 50 M.-% G4
Ton D	D + 50 M.-% S2	D + 50 M.-% G4

Probenpräparation:

Die getrockneten Tone und Zusatzstoffe wurden mit Anteilen von 50 M.-% Ton und 50 M.-% Zusatzstoff per Hand gemischt und homogenisiert. Danach wurde deionisiertes Wasser zugegeben und 2 Minuten mit dem Handrührgerät unter Verwendung von Knethaken gemischt. Anschließend erfolgte ein fünftägiger Maukprozess zum Aufschluss der Tonminerale. Es wurde für jede Masse derjenige Wassergehalt verwendet, der zum Erreichen einer optimalen Plastizität erforderlich ist.

5.2.3 Rotationsrheometrie

Um die rheologischen Eigenschaften keramischer Massen unter Berücksichtigung elastischer Verformungsanteile und der Zeitabhängigkeit von dynamischen Belastungen zu erfassen, wurden Untersuchungen an keramischen Suspensionen im Viskomat NT (Schleibinger, D) mit koaxialer Doppelspalt-Messzelle durchgeführt. Dabei rotiert ein Ringspalt-Gefäß um einen feststehenden Gerüstkorb mit rhombusförmiger Netzstruktur, der zur Ausbildung einer laminaren Strömung in der Probe führt. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanordnung findet sich in Vogel (2007). Das Drehmoment wird in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit und der Zeit gemessen. In den vorliegenden Untersuchungen wurde eine konstante Rotationsgeschwindigkeit von 60 U/min gewählt, um die Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens zu bestimmen.

Bei der Probenpräparation war zu beachten, dass ein Vergleich verschiedener Massen nur bei gleichem Wassergehalt möglich ist. Da sich die vier verwendeten Tone (Tone A bis D) im Wasseranspruch stark unterscheiden, wurde angestrebt, für jeden Ton denjenigen Wassergehalt einzustellen, der ein für alle Tone gleiches und konstantes Drehmoment hervorruft. Dies war aufgrund stark unterschiedlicher zeitabhängiger Fließeigenschaften (Rheopexie) nur bedingt möglich. Die Versätze eines Rohstofftyps wurden bei gleichen Wassergehalten untersucht.

Da die mechanische Beanspruchung durch das Mischen und den Einbau der Proben die Rheologie der Suspensionen stark beeinflusst, erfolgten die Herstellung, der Einbau und das Prüfen nach dem folgenden Regime.

Zum trockenen Ton bzw. Versatz wurde deionisiertes Wasser zugegeben und zwei Minuten mit dem Handrührgerät (Stufe I) unter Verwendung von Rührbesen gemischt. Anschließend wurde

die Suspension per Hand umgerührt und erneut eine Minute mit dem Handrührgerät (Stufe I) gemischt. Die Suspension wurde vor Verdunstung geschützt und zum Aufschluss der Tonminerale 5 Tage gemaukt. Danach erfolgten der Einbau und die Messung im Rheometer wie folgt.

Direkt vor dem Einbau wurde die Suspension per Hand schonend gemischt, um eine homogene Probe zu erhalten. Fließfähige Proben wurden in das Ringspalt-Gefäß gegossen und überschüssiges Material abgeschöpft. Höherviskose Proben wurden mit einem Spatel schonend und unter Vermeidung von Hohlräumen eingefüllt.

Um den verbleibenden Einfluss des Probeneinbaus in das Probengefäß auf die vorhandenen Tonmineralstrukturen zu eliminieren, wurde das Prüfregime mit einer Ruhephase von 30 Minuten begonnen. Dies ist notwendig, um einen möglichst vollständigen Strukturwiederaufbau in der Suspension zu gewährleisten und somit die Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens erfassen zu können. Nach der Ruhephase wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit innerhalb von 5 Minuten von 0 U/min auf 60 U/min erhöht und für weitere 60 Minuten auf 60 U/min konstant gehalten. Es wurden Mittelwerte aus drei Messungen gebildet.

5.2.4 Oszillationsrheometrie

Um den Einfluss von Zusatzstoffen auf die Ruhestrukturen und das Verformungsverhalten bildsamer keramischer Massen zu untersuchen, wurden Oszillationsversuche durchgeführt. Dazu wurden ausgewählte Massen im Rheometer Gemini 200 HR nano (Malvern Instruments GmbH, D) durch die Firma Malvern Instruments untersucht.

Für die Untersuchungen wurden die Tone A und D sowie deren Versätze mit 50 M.-% G2 (Ton A) bzw. 50 M.-% G4 (Ton D) ausgewählt. Zunächst wurde für die steifste Masse derjenige Wassergehalt ermittelt, der zum Erreichen einer plastischen, verpressfähigen Konsistenz gerade ausreicht. Dieser wurde für die Versätze eines Rohstofftyps konstant gehalten. Für die Versätze des Rohstofftyps A betrug der Anmachwassergehalt 45 M.-%, für die Versätze des Rohstofftyps D 33 M.-%.

Die getrockneten Tone und Zusatzstoffe wurden mit Anteilen von 50 M.-% Ton und 50 M.-% Zusatzstoff per Hand gemischt und homogenisiert. Danach wurde deionisiertes Wasser zugegeben und 2 Minuten mit dem Handrührgerät unter Verwendung von Knethaken gemischt. Anschließend erfolgte ein fünftägiger Maukprozess zum Aufschluss der Tonminerale. Direkt vor der Messung wurden 7 mm dicke, planparallele Proben aus der Gesamtprobe herausgeschnitten.

Die Messungen erfolgten mit einem profilierten Platte-Platte-Messsystem (25 mm) in Oszillation unter normalkraftabhängiger Spaltnachführung. Durch die Profilierung werden Wandgleiteffekte minimiert. Als Soll-Normalkraft wurden 2 N gewählt, um einen Kontakt mit der Oberfläche herzustellen. Zur Vermeidung von Verdunstungen wurde eine Lösemittelfalle verwendet.

Um die elastischen (Speichermodul G') und viskosen (Verlustmodul G'') Verformungsanteile der Proben zu bestimmen, wurden Amplitudentests bei einer Schergeschwindigkeit von 1 Hz durchgeführt. Die Temperatur während der Messungen betrug 20 °C. Alle Untersuchungen wurden in Doppelbestimmung durchgeführt.

5.2.5 Analyse der Porenlösung

Bei Kationenaustauschvorgängen an Tonmineraloberflächen können die ausgetauschten Kationen mit in der Lösung vorhandenen Anionen stabile neue Mineralphasen wie beispielsweise amorphe, schwerlösliche Calciumphosphate oder Calciumsilicate eingehen (Moore 1967, Hülsenberg et al. 1987, Jasmund & Lagaly 1993). Um zu untersuchen, ob chemische Prozesse an der durch Glasmehlzugabe veränderten Rheologie beteiligt sind, wurden an ausgewählten Proben die in der Porenlösung enthaltenen Ionen analysiert.

Tabelle 5-3: Proben zur Analyse der Porenlösungen

Probe (Mischungsverhältnis)	Wassergehalt [M.-% des Feststoffgehalts]
Ton A	45
Ton A + G3-4	
Ton A + G4 (1:1)	
Ton D	33
Ton D + G4 (1:1)	

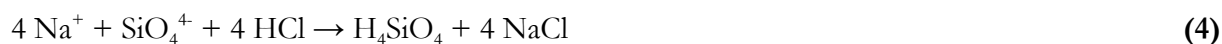
Dazu wurden die in Tabelle 5-3 angegebenen Tone und Masseversätze mit 45 M.-% (Rohstofftyp A) bzw. 33 M.-% (Rohstofftyp D) deionisiertem Wasser versetzt und luftdicht verschlossen. Die Wassergehalte wurden so gewählt, dass diejenige Masse mit dem höchsten Wasseranspruch jedes Rohstofftyps eine plastische, verpressfähige Konsistenz besitzt. Nach 1 d Lagerungsdauer wurden die Porenlösungen mit einem Pressgesenk (maximal 320 MPa) ausgepresst und mittels ICP-OES (s. a. 5.1.1) die darin enthaltenen Ionen bestimmt.

Da sich die Porenlösung der Probe D + G4 dunkelbraun verfärbte, wurde ein Teil der Lösung im Dialysegerät amicon 8050 mit Ultrafiltrationsmembranen (Biomax, high-flux Polyethersulfon; Abscheidegrenze 10000 Da) filtriert und anschließend erneut die Zusammensetzung mittels ICP-OES bestimmt.

Zudem erfolgte die Analyse der Porenlösung der Probe D + G4 nach 40 Tagen Lagerungsdauer.

5.2.6 Lösungsangriff der Glasmehle

Da der pH-Wert des Borosilicatglases G3 mit steigendem Feinheitsgrad zunimmt (siehe Kapitel 4.2.2), wird vermutet, dass die Glasmehloberfläche durch Lösung in Wasser angegriffen wird. Dies müsste je nach Glasart zur Anwesenheit von gelösten Alkali- bzw. Erdalkalisilicaten führen. Um dies nachzuweisen, wurden die Glasmehle (je 2 g) mit je 2 ml verdünnter Salzsäure (1:10) versetzt. Da das Glas selbst durch Salzsäure nicht angegriffen wird, kommt es, soweit zuvor eine Lösung stattgefunden hat, zum Ablauf der folgenden Reaktion (am Beispiel für gelöste Natriumionen):



Die Analyse sich bildender Alkali- bzw. Erdalkalichloride erfolgte durch Röntgendiffraktometrie an Pulverpräparaten (s. a. Kapitel 5.1.2).

5.2.7 Röntgendiffraktometrie

Kationenaustauschvorgänge an Tonmineraloberflächen führen zur Veränderung der Schichtabstände (d) der Tonminerale und damit zu einer Peakverschiebung im Röntgendiffraktogramm. Um dies zu untersuchen, wurde Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten eingesetzt.

Die Untersuchungen wurden an den Tonen und Ton-Glasmehl-Mischungen der Tonrohstofftypen A, C und D durchgeführt (siehe Tabelle 5-4). Für diese Untersuchungen wurde ein zweiter quellfähiger Ton (C2) verwendet, der hohe Anteile an mit Calcium und Magnesium belegten, quellfähigen Dreischichtsilicaten enthält. Ausgehend von der Analyse der wasserlöslichen Ionen wurden die Glasmehle G3-4 und G4 ausgewählt. G4 enthält die höchsten Mengen gelöster Alkalien und Erdalkalien sowie zusätzlich Phosphate. Im Gegensatz dazu gehen beim Borosilicatglas G3 keine Alkalien in Lösung, der Anteil an Erdalkalien bewegt sich in der Größenordnung von G4.

Tabelle 5-4: Proben zur Röntgendiffraktometrie an Pulverpräparaten

Ton	Ton-Glasmehl-Mischung (1:1)
A	A-G3-4, A-G4
C2	C2-G3-4, C2-G4
D	D-G3-4, D-G4

Für die Herstellung der Texturpräparate wurden die Ausgangsstoffe zunächst auf eine maximale Partikelgröße von $32\ \mu\text{m}$ mit dem Mörser per Hand aufgemahlen. Anschließend wurden die Ton-Glasmehl-Mischungen im Mischungsverhältnis 1 : 1 hergestellt und homogenisiert.

Von den genannten Tonen und Ton-Glasmehl-Mischungen wurden je 60 mg Probe in je 2 ml deionisiertem Wasser suspendiert. Nach 5-tägiger Lagerungsdauer wurden die Proben kurz per Hand aufgeschüttelt und auf einen Silicium-Einkristall-Probenträger (Si-Träger) pipettiert. Anschließend erfolgte die Trocknung bei Raumtemperatur. Dabei richten sich die Tonminerale aufgrund des plättchenförmigen Habitus oberflächenparallel aus. Bei der Messung werden infolge der Vorzugsorientierung der Netzebenen die (00l)-Basisreflexe der Tonminerale stark erhöht, während die hkl- und hk0-Reflexe unterdrückt werden. Auf diese Weise wird der Nachweis von Tonmineralen erheblich verbessert (Jasmund & Lagaly 1993, Środoń 2006).

Die Messungen erfolgten im Röntgendiffraktometer D 5000 (Siemens, D; siehe Kapitel 5.1.2) im Winkelbereich von $4\text{--}35^\circ$ 2-Theta bei einer Schrittweite von $0,024^\circ$ und einer Zählzeit von 0,8 s.

5.2.8 Rasterelektronenmikroskopie

Der Einfluss der in Kapitel 1.1.1 genannten Glasmehle auf den Phasenbestand und die Gefügeausbildung wurde im Atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop (engl.: Environmental Scanning Electron Microscope – ESEM) mit Feldemissionskathode (engl.: Field Emission Gun – FEG) untersucht. Für die Abbildungen im ESEM-FEG XL 30 (Philips, NL) wurde ein Rückstreuelektronendetektor (engl.: Back Scattered Electrons – BSE) eingesetzt. Die Phasenidentifikation erfolgte durch energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (engl.: Energy Dispersive X-ray – EDX). Das Ziel bestand in der Abbildung der Kontaktflächen zwischen Glasmehl und Ton sowie in der Abbildung neuer Phasen, die infolge eines stattfindenden Kationenaustauschs zwischen Glasmehl und Tonmineraloberflächen gebildet werden können.

Tabelle 5-5: Proben für BSE-EDX

Ton	Ton-Glasmehl-Versatz (1:1)
A	A-G4
	D-G4

Zur Probenherstellung wurde zunächst für die steifste Masse derjenige Wassergehalt ermittelt, der zum Erreichen einer plastischen, verpressfähigen Konsistenz gerade ausreicht. Dieser wurde für alle Versätze eines Rohstofftyps sowie für Proben der Ausgangsstoffe gleich eingestellt. Für die Versätze des Rohstofftyps A betrug der Anmachwassergehalt 45 M.-%, für den Versatz des Rohstofftyps D 33 M.-%.

Die trockenen Tone bzw. Versätze wurden mit deionisiertem Wasser versetzt und gemischt, bis eine homogene Masse vorhanden war. Diese wurden vor Verdunstung geschützt 5 Tage bzw. 30 Tage gelagert. Anschließend erfolgte die schonende Trocknung der Proben bei 40 °C im Umluft-trockenschrank UT 20 (Hereaus Instruments, D).

Nach 5 und 30 Tagen Lagerungsdauer wurden die Anschliffe ausgewählter Proben im Hochvakuum-Modus des ESEM-FEG mit einer Beschleunigungsspannung von 12-15 kV aufgenommen. Die Proben wurden zuvor in Harz eingebettet, geschliffen und mit Diamantpaste poliert. Da aufgrund der gerätetechnischen Ausstattung BSE-ESEM-Aufnahmen derzeit nur im Hochvakuum möglich sind, wurden die Proben vor der Untersuchung mit einer leitfähigen Goldschicht (etwa 5 nm) bedampft.

5.2.9 Bestimmung der Verfestigung infolge chemischer Prozesse

Zur Verifikation einer Phasenneubildung aufgrund chemischer Prozesse zwischen Ton und Glasmehl wurde die Entwicklung der Trockenfestigkeiten im Verlauf der Zeit untersucht. Dazu wurden von ausgewählten Massen (siehe Tabelle 5-6) Kleinstprismen der Größe 10x10x60 mm³ hergestellt.

Tabelle 5-6: Proben für die Festigkeitsprüfung

Ton	Ton-Glasmehl-Versatz (1:0,6)
A	A-G1
C	C-G1

Das Mischen erfolgte wie in Kapitel 1.1.1 beschrieben. Anschließend wurden die Massen in die Prismenformen eingefüllt, gleichmäßig verdichtet und vor Verdunstung geschützt 1 Tag, 7 Tage und 20 Tage bei 20 °C gelagert. Danach wurden die Prismen zunächst in der Form bei 30 °C sowie nach dem Ausschalen bei 100 °C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator erfolgte die Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfung mit der Prüfmaschine TIRATEST 28100 (TIRA Maschinenbau GmbH, Rauenstein, D).

5.3 Bestimmung der Scherbeneigenschaften

Unter dem Begriff Scherbeneigenschaften werden in der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften einer im feuchten Zustand gepressten, anschließend getrockneten und gebrannten, keramischen Masse verstanden. Ergänzend sind in diesem Kapitel die Trockenschwindung und die Trockenbiegefestigkeit mit aufgeführt.

Die Herstellung der Probekörper wird im Kapitel 1.1 beschrieben.

5.3.1 *Bestimmung der Schwindung und des Glühverlustes*

Die Schwindung und der Glühverlust der Proben wurden durch die Messung der Längenänderung bzw. durch Wägung jedes Prüfkörpers bestimmt. Die jeweiligen Werte der bei 100 °C getrockneten Proben stellen Mittelwerte aus mindestens 21 Einzelwerten dar.

Für ausgewählte Brennreihen wurden zur Überprüfung der statistischen Sicherheit die Ergebnisse von mehrfach gebrannten Tönen und Versätzen gemittelt und mit dem Kurvenverlauf der Einzelwerte verglichen. Im Gradientenofen werden dabei je Masse 21 Prüfkörper mit je 10 K Temperaturdifferenz gleichzeitig gebrannt. Die Ergebnisse sind in der Anlage 4-1 zusammengefasst. Beim Vergleich der Einzelmessungen lassen sich ton- bzw. massespezifische Zusammenhänge feststellen. Die Streubreiten sind dabei sehr gering.

5.3.2 *Bestimmung der Biegezugfestigkeit*

Die Trockenbiegefestigkeit wurde mit der Prüfmaschine TIRATEST 28100 (TIRA Maschinenbau GmbH, Rauenstein, D) gemessen. Die Prüfkörper wurden zuvor bei 100 °C im Labortrockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ergebnisse stellen Mittelwerte aus drei bis fünf Einzelmessungen dar.

Die Biegezugfestigkeiten der gebrannten Proben wurde mit einem Biegezug-Gerät R29 / 2092 (Thüringer Industriewerk Rauenstein, DDR) an jedem zweiten Prüfkörper einer Brennreihe bestimmt. Dazu wurden die Prüfkörper im 3-Punkt-Biegeversuch belastet. Aus der gemessenen Bruchlast, der Auflagerfläche sowie der Querschnittsbreite und -höhe wurde die Biegezugfestigkeit berechnet.

5.3.3 *Bestimmung der Porositätskennwerte durch Wasseraufnahme*

Die Porositätskennwerte **maximale Wasseraufnahme, offene Porosität und Rohdichte** wurden an jedem zweiten Prüfkörper einer Brennreihe durch Kochen bestimmt. Die Proben wurden zunächst bei 100 °C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Bestimmung der Trockenmasse durch Wägung wurden die Proben senkrecht in ein Kochgefäß eingebaut. Danach wurde deionisiertes Wasser bis zur Hälfte der Probenhöhe eingefüllt, um das Aufsaugen des Wassers durch die Proben zu gewährleisten und somit den Einschluss von Luft zu verhindern. Anschließend wurden die Proben vollständig mit Wasser überschichtet, 30 Minuten gekocht und für 4 Stunden bei Raumtemperatur abgekühlt. Danach erfolgte die Messung der wassergesättigten Probe durch Wägung unter Wasser und an der Luft. Aus den gemessenen Probenmassen lassen sich die Wasseraufnahme (WA), die offene Porosität (oP) und die Rohdichte (ρ_R) wie folgt berechnen (Lehnhäuser 1979):

$$WA = (m_{\text{ges}} - m_{\text{tr}}) / m_{\text{tr}} * 100 \text{ [M.\%]} \quad (5)$$

$$\rho_R = m/V = m_{\text{tr}} / (m_{\text{ges}} - m_{\text{uW}}) * 100 \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (6)$$

$$\text{oP} = WA * \rho_R \text{ [Vol.\%]} \quad (7)$$

Darin bedeuten:

m_{tr} : Masse der trockenen Probe

m_{ges} : Masse der wassergesättigten Probe, gewogen an der Luft

m_{uW} : Masse der wassergesättigten Probe, gewogen unter Wasser

Das beschriebene Verfahren zur Porositätsbestimmung durch Kochen ist in der aktuellen Norm DIN EN 993-1 nicht mehr vorgesehen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit zu älteren Messungen wurde dieses Verfahren jedoch beibehalten.

5.3.4 Quecksilberhochdruckporosimetrie

Durch die sich im Verlauf eines Temperaturintervalls ändernden Parameter Porenradienverteilung und mittlere Porenradien lassen sich Rückschlüsse auf den jeweiligen Brenngrad des Scherbens und dessen Gefügebildung ziehen. Zudem können daraus indirekte Dauerhaftigkeitsvorhersagen abgeleitet werden (Franke & Bentrup 1993, Freyburg 2004). Zur Bestimmung der Porenradienverteilung und der mittleren Porenradien wurde ein Porosimeter AutoPore IV 9500 (Micromeritics, USA) eingesetzt. Der Druck zur Beaufschlagung der im Vakuum getrockneten Proben mit Quecksilber wurde stufenweise von 0-206 MPa erhöht. Dabei wurden Poren im Bereich von etwa 4 nm bis 210 µm erfasst.

5.3.5 Röntgendiffraktometrie

Durch die Kenntnis des Mineralbestandes eines keramischen Scherbens ist es möglich, dessen Brenngrad zu beurteilen. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand darin, die Phasenreaktionen, die infolge der Zugabe von Zusatzstoffen (Glas- und Gesteinsmehle) zu keramischen Massen während des Brandes ablaufen, nachzuweisen. Neben der Verschiebung von Mineralphasenanteilen zu niedrigeren oder höheren Temperaturen sollten Phasenneubildungen und die Entwicklung röntgenamorpher Anteile erfasst werden.

Die mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Proben wurde durch Röntgendiffraktion an Pulverpräparaten bestimmt. Dafür wurden die Proben zunächst in einer Mörsermühle RM 100 (Retsch, D) schonend vorzerkleinert und anschließend mit einem Mörser per Hand auf eine maximale Partikelgröße von 40 µm aufgemahlen. Die Messungen erfolgten im Röntgendiffraktometer D 5000 (Siemens, D; siehe Kapitel 5.1.2) in einem Winkelbereich von 4-60 ° 2-Theta bei einer Schrittweite von 0,018 ° und einer Zählzeit von 4 s.

Um die röntgenamorphen Anteile der Scherben zu bestimmen, wurde diesen ein innerer Standard in Form von 20 M.-% Calciumfluorid zugesetzt und anschließend erneut ein Diffraktogramm aufgenommen. Der kristalline Anteil wurde aus dem Verhältnis von zugegebenem zu gemessenem Standard ermittelt. Bei bekanntem kristallinen Anteil lässt sich der amorphe Anteil als Differenz zu 100 % sowie bezogen auf die Probe ohne Standard errechnen.

Die quantitative Auswertung des Mineralphasenbestandes und der röntgenamorphen Anteile erfolgte durch Rietveld-Analyse mit Hilfe der Software TopasR V3.0 (BRUKER AXS, D).

5.3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die optische Beurteilung des Scherbenmikrogefüges erfolgte an Prüfkörperquerschnitten im Rasterelektronenmikroskop S 2700 LB (Hitachi, Japan) unter Hochvakuum mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Ergänzend wurden einzelne Phasen mittels EDX-Detektor chemisch analysiert (siehe Kapitel 5.1.1), um eine Zuordnung abgebildeter Morphologien zu den röntgenographisch bestimmten Mineralphasen zu ermöglichen.

Die Proben wurden in Harz eingebettet, geschliffen und mit Diamantpaste poliert. Um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten, wurden die Proben vor der Untersuchung mit einer etwa 5 nm dicken Goldschicht bedampft.

5.3.7 Wasserlösliche Salze

Um zu überprüfen, in welchem Maß die durch die Glasmehle bereitgestellten Ionen während des Brandes nicht in festen Mineralphasen gebunden werden, sondern in löslicher Form vorliegen, wurden die wasserlöslichen Salze ausgewählter Scherben (Tabelle 5-7) bestimmt. Die Probepräparation und Durchführung erfolgten wie im Kapitel 5.1.1 beschrieben.

Tabelle 5-7: Proben zur Bestimmung der wasserlöslichen Salze

Probe	BT [°C]
A + 10 M.-% G4	900
	990
A + 50 M.-% G4	900
D + 50 M.-% G4	830
	1030

5.4 Wertung der Ergebnisse mit Hilfe mathematischer Modellierung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Wirkmechanismen industrieller Sekundärrohstoffe in Form von Glas- und Gesteinsmehlen in keramischen Massen zu untersuchen, war an die Randbedingung gebunden, natürlich anstehende Tonrohstoffe für die Untersuchungen zu verwenden. Damit sollten praxisrelevante Aussagen für die keramische Industrie gewonnen werden.

Es ist bekannt, dass zur Untersuchung des Einflusses eines Stoffes auf die Eigenschaften eines Systems lediglich dieser eine Stoff, d. h. nur eine Einflussgröße x , variiert werden darf. Dies ist bei keramischen Massen aufgrund ihrer Zuordnung zu Vielstoffsystemen nicht möglich. Bei der Variation eines Ausgangsstoffes (Ton, Zusatzstoff) werden immer mehrere Einflussgrößen verändert. Dazu zählen im Wesentlichen die mineralogische und chemische Zusammensetzung sowie die Partikelgrößenverteilung bzw. die spezifische Oberfläche. Beispielsweise lässt sich eine Verminderung der Scherbenporosität einer Masse mit höheren Flussmittelanteilen als die Referenzprobe nicht allein auf die Flussmittelanteile zurückführen, wenn die Referenzprobe gleichzeitig eine gröbere Partikelgrößenverteilung aufweist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die multiple lineare Regressionsanalyse unter Berücksichtigung nichtlinearer Transformationen der Variablen zur Auswertung der Ergebnisse herangezogen. Dabei werden zwischen mehreren unabhängigen Variablen x_i (Regressoren) und jeweils einer abhängigen Variable y (Regressand) Kausalbeziehungen, d. h. Ursache-Wirkungsbeziehungen analysiert. Jede unabhängige Variable kann durch eine Funktion

$$x' = f(x) \quad (8)$$

beschrieben werden.

Die Wahl der Funktionen für x'_i erfolgte auf der Basis stofflicher Zusammenhänge. Vogt & Vogt (2003 & 2004) nehmen vereinfachend an, dass der Einfluss eines Minerals linear mit dessen Anteil zu- oder abnimmt. Gleichzeitig ist jedoch die Wirkung eines Minerals nicht unabhängig von der Feinheit bzw. spezifischen Oberfläche der Partikel und der jeweils einwirkenden Brenntemperatur, sodass in der vorliegenden Arbeit für jede unabhängige Variable x_i kombinierte Einwirkungen in der Form:

$$x' = \beta_1 x + \beta_2 x * x_{OF} + \beta_3 x * x_{BT} \quad (9)$$

mit: x_{OF} : spezifische äußere Oberfläche nach Blaine der Gesamtmasse [m^2/g]
 x_{BT} : Brenntemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
 β_i : standardisierte Regressionskoeffizienten (siehe Gleichung (12))

gewählt wurden. Die spezifische äußere Oberfläche gibt dabei die Gesamtoberfläche aller in der Masse vorhandenen Feststoffpartikel an, sie beschreibt nicht die Oberfläche des einzelnen, jeweils betrachteten Minerals.

Weil die Brenntemperatur die einzige Einflussgröße x darstellt, die unabhängig von allen weiteren Einflussgrößen variiert werden konnte, lässt sich für deren Einfluss ein nichtlinearer Funktionsansatz auf der Basis der gewonnenen Ergebnisse abschätzen. Dieser wird als Exponentialfunktion gewählt.

$$x'_{BT} = \beta_4 \exp(x_{BT}) \quad (10)$$

Für n Regressoren ergibt sich die multiple Regressionsfunktion zu:

$$y = a_0 + a_1 x'_1 + a_2 x'_2 + \dots + a_n x'_n \quad (11)$$

Die Bestimmung der Regressionskoeffizienten $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ erfolgte durch die Minimierung der Abweichungen (Residuen) von der Zielfunktion der Regressionsanalyse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (s. a. Backhaus et al. 2006).

Weil Regressionskoeffizienten verschiedener Messdimensionen nicht miteinander vergleichbar sind, wurden die standardisierten Regressionskoeffizienten wie folgt berechnet:

$$\beta_n = a_n (\text{Standardabweichung von } x_n / \text{Standardabweichung von } y) \quad (12)$$

Zur Überprüfung der Qualität der gewählten Regressionsfunktion bzw. der Regressionskoeffizienten wurden die Kriterien Bestimmtheitsmaß R^2 , korrigiertes Bestimmtheitsmaß R^2 , F-Statistik und Standardfehler bzw. t-Wert und Beta-Wert nach jedem Anpassungsschritt herangezogen (s. a. Backhaus et al. 2006).

Die Regression wurde für jeweils eine Zielgröße y durchgeführt. Für diese wurden zunächst die signifikanten unabhängigen Variablen x'_i durch Rückwärtselimination ermittelt. Diese Vorgehensweise startet mit allen Variablen und entfernt schrittweise alle nicht signifikanten Variablen. Weil sich nach dem Entfernen einer Variablen die Einflüsse der verbleibenden Variablen ändern, erfolgte nach jedem Regressionsschritt der F-Test, um so nach jedem Schritt die nicht signifikanten Variablen zu bestimmen. Dies erfolgte so oft, bis lediglich signifikante Variablen vorhanden waren. Die auf diese Weise für jede Zielgröße y erhaltenen Regressionsfunktionen sind in den Anlagen 4-2 bis 4-6 zusammengestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Zielgrößen Gesamtschwindung, Biegezugfestigkeit und Wasseraufnahme betrachtet. Für die Berechnungen wurde das Programm MATLAB 7.5.0 (R2007b) verwendet.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit gliedern sich im Wesentlichen in zwei große Abschnitte. Das Kapitel *Verarbeitungseigenschaften und Rheologie* umfasst alle Untersuchungen im ungebrannten Zustand, während das Kapitel *Scherbeneigenschaften* die Eigenschaften nach dem Brand betrachtet. Dabei ist jedes Kapitel nochmals hinsichtlich der Wirkung von Gesteinsmehlen sowie der Wirkung von Glasmehlen unterteilt.

Die relevanten Erkenntnisse werden an Beispielergebnissen im Text vorgestellt und mit dem gegenwärtigen Stand der Forschung diskutiert. Alle weiteren Ergebnisse sind in den Anlagenteil der Arbeit aufgenommen.

6.1 Wirkung von Gesteinsmehlen in ungebrannten silicatkeramischen Massen

Die Verarbeitungseigenschaften keramischer Tone werden im Wesentlichen durch Art und Anteil an Tonmineralen sowie den Anteil an Magerungsbestandteilen bestimmt. Korngrößenverteilungen und spezifische Oberflächen beider Bestandteile üben einen zusätzlichen Einfluss aus.

Durch Zusatzstoffe werden die interpartikulären Wechselwirkungen und damit die Verarbeitungseigenschaften keramischer Massen verändert. Auf welche Weise, hängt sowohl vom jeweiligen Ton als auch vom verwendeten Zusatzstoff ab. Prinzipiell lassen sich die Wirkungsweisen von Gesteinsmehlen von denen der Glasmehle unterscheiden.

6.1.1 Beeinflussung des Anmachwassergehaltes

Da natürliche Gesteine aus Mineralphasen ähnlich denen der Tone aufgebaut sind, wird angenommen, dass sie sich beim Kontakt mit Wasser analog den Tonen verhalten. Die relative Änderung des Anmachwassergehaltes infolge Gesteinsmehlzugabe ist exemplarisch für die Tone A und D in der Abbildung 6-1 sowie für die Tone B und C in der Anlage 2-1 dargestellt.

Es wird deutlich, dass sowohl die Mineralart als auch die Partikelgrößenverteilung sowie die sich daraus ergebenden inneren und äußeren spezifischen Oberflächen einen signifikanten Einfluss ausüben. Welcher Oberflächenanteil überwiegt, hängt entscheidend von der Mineralart ab. Im Ton A, der hauptsächlich aus Kaolinit und quellfähigen Tonmineralen besteht ($49,7 \text{ m}^2/\text{g}$ nach BET), führt der Zusatz der Gesteinsmehle ($0,6\text{--}6,5 \text{ m}^2/\text{g}$ nach BET) zu einer deutlichen Verringerung der BET-Oberfläche, was die Änderung des Anmachwassergehaltes maßgeblich beeinflusst. Deshalb führt der Zusatz der Gesteinsmehle zum Ton A in jedem Fall zu einer Absenkung des Anmachwasserbedarfs. Das Maß der Absenkung korreliert mit der Verringerung der BET-Oberfläche (Abbildung 6-2, li).

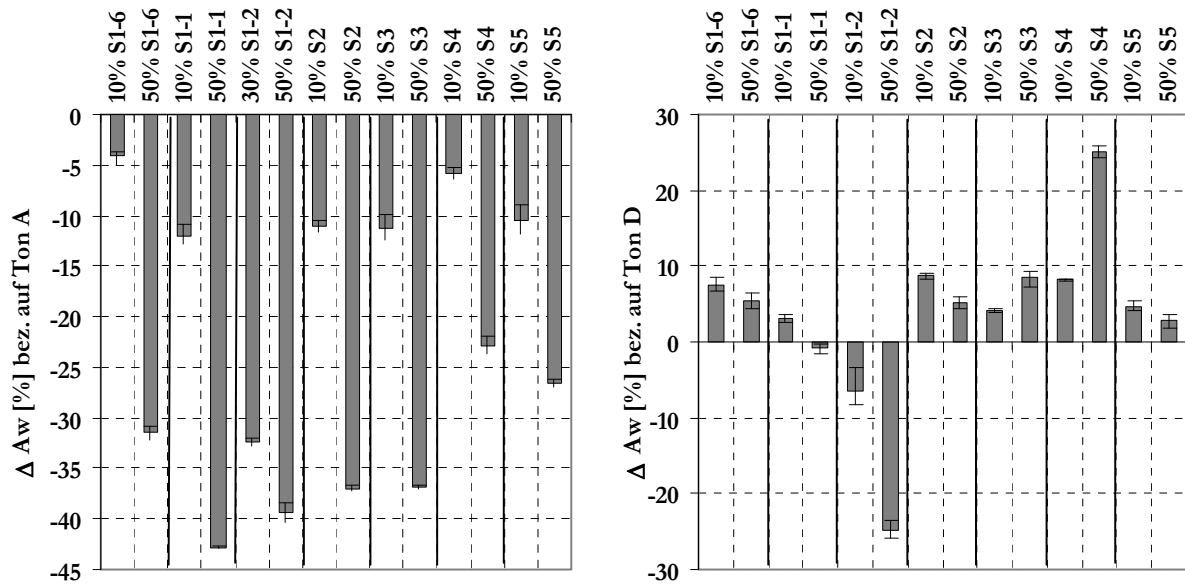


Abbildung 6-1: Relative Änderung der Anmachwassergehalte infolge Gesteinsmehlzugabe zum Ton A (li) bzw. zum Ton D (re)

Ton D enthält hohe Anteile magernder Minerale (Quarz, Carbonate, Feldspäte) und keine quellfähigen Tonminerale ($0,55 \text{ m}^2/\text{g}$ nach Blaine). Daher ist der Anmachwassergehalt vordergründig von der äußeren Oberfläche nach Blaine abhängig (Abbildung 6-2, re). Werden durch Gesteinsmehle quellfähige Tonminerale in den Versatz eingebracht, wird der Einfluss der inneren Oberfläche erhöht. Deshalb führt der Zusatz von S2 (18 M.-% quellfähige TM) zum Ton D zu einer Erhöhung des Anmachwasserbedarfs, obwohl die resultierende äußere Oberfläche im Vergleich zum Ton D geringer ist (Abbildung 6-2, re).

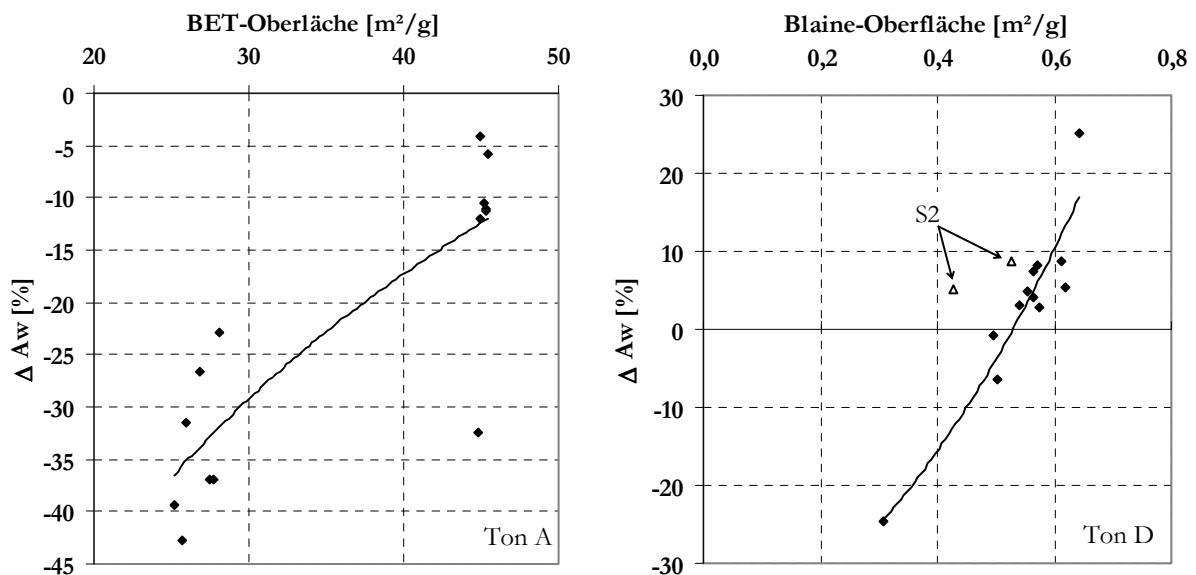


Abbildung 6-2: Abhängigkeit der Anmachwassergehaltsänderung von der spezifischen Oberfläche nach BET bzw. nach Blaine infolge Gesteinsmehlzugabe zum Ton A (li) bzw. zum Ton D (re)

Einen zusätzlichen Einfluss auf den Anmachwasserbedarf hat die sich im Versatz einstellende Oberflächenspannung der flüssigen Phase, d. h. des Porenwassers. In den vorliegenden Untersu-

chungen wurde für alle Ausgangsstoffe diejenige Oberflächenspannung bestimmt, die sich durch Suspendieren in Wasser einstellt. Generell lässt sich feststellen, dass sowohl die Tone als auch die Gesteinsmehle die Oberflächenspannung des Wassers verringern. Um Aussagen zum Einfluss der Zusatzstoffe im System Ton-Gesteinsmehl-Wasser treffen zu können, werden die Oberflächenspannungen der Gesteinsmehlsuspensionen bezogen auf die Oberflächenspannung der jeweiligen Tonsuspension angegeben. Diese sind für die Tone A bis D in der Abbildung 6-3 dargestellt. In Abhängigkeit davon, in welchem Maß der jeweilige Ton die Oberflächenspannung des Wassers verringert, führen die Gesteinsmehle entweder zur Erhöhung oder zur Absenkung der Oberflächenspannung im System Ton-Gesteinsmehl-Wasser.

Ausgehend vom jeweiligen Maximalwert, der grundsätzlich durch die Zugabe von S3 erreicht wird, führt die Zugabe von S4, S2, S1-1, S1-2, S1-6 und S5 in dieser Reihenfolge zu entsprechend niedrigeren Werten. Das Maß der Änderung hängt vom jeweiligen Ton ab. Als Ursache dafür wird der gleichzeitige Einfluss mehrerer Parameter (innere und äußere Oberfläche, Anteil gelöster Ionen, mineralogische Zusammensetzung, organische Bestandteile) angenommen. Eine Korrelation mit jeweils einem dieser Parameter wurde nicht gefunden. Dazu sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

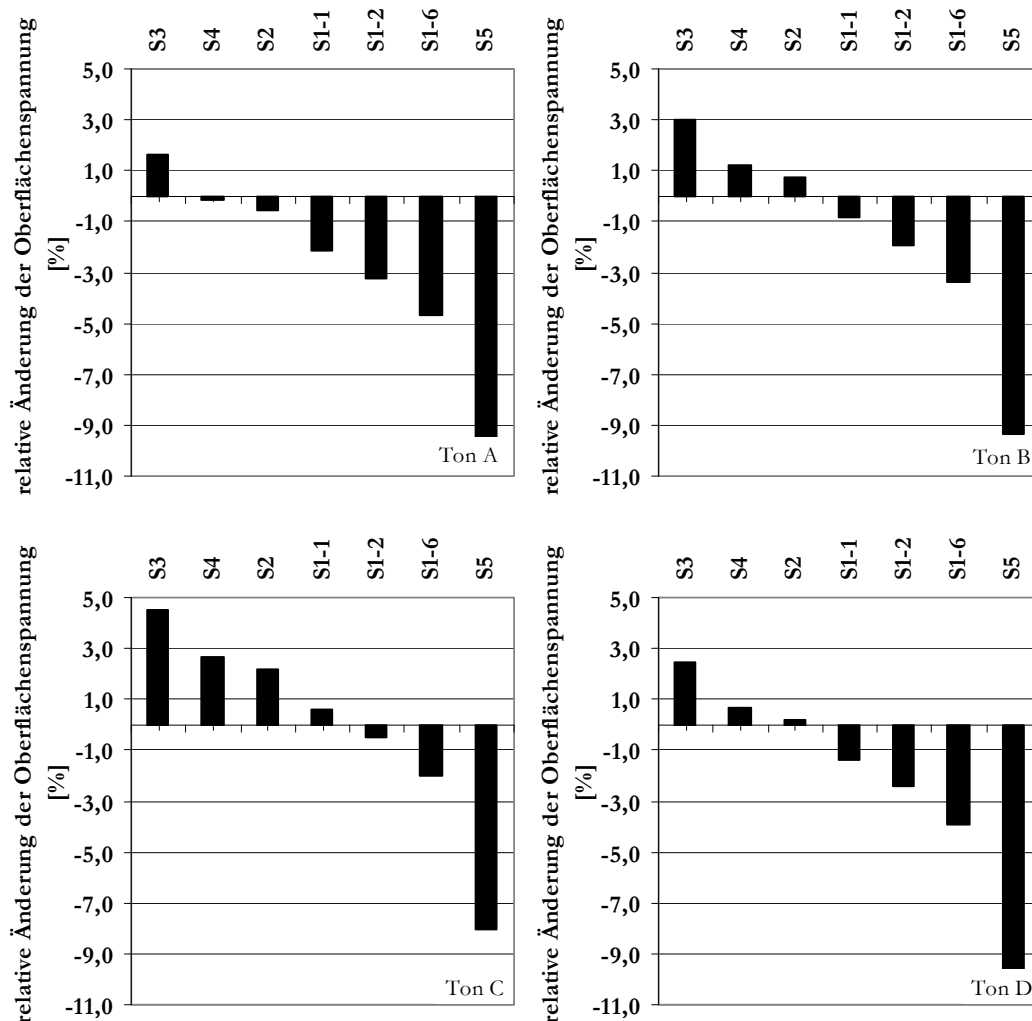


Abbildung 6-3: Relative Änderung der Oberflächenspannung des Wassers infolge Gesteinsmehlzugabe bezogen auf die Tone A bis D

6.1.2 Rheologisches Verhalten plastischer Massen im direkten Scherversuch

Für die Tone A und D sowie für deren Versätze mit 50 M.-% S2 wurden die Scherparameter Kohäsion und Reibungswinkel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 und in den Anlagen 2-4 und 2-5 dargestellt.

Tabelle 6-1: Scherparameter der Tone A und D sowie deren Versätze mit 50 M.-% S2 im direkten Scherversuch

Probe	Kohäsion [kN/m ²]	Reibungs- winkel [°]	Wasser- gehalt [%]	Probe	Kohäsion [kN/m ²]	Reibungs- winkel [°]	Wasser- gehalt [%]
Ton A	7,23	17,56	51,80	Ton D	5,33	26,56	24,06
A + 50% S2	4,64	22,50	31,43	D + 50% S2	16,22	24,79	22,87

Da aufgrund stark variierender Konsistenzen die Einstellung gleicher Wassergehalte in allen Proben nicht möglich war, erfolgte der Einbau mit dem für jede Probe optimalen Wassergehalt zum Erreichen einer plastischen, verpressfähigen Konsistenz. Die Wassergehalte sind in Tabelle 6-1 angegeben und werden bei der Wertung der Ergebnisse berücksichtigt.

Es ist bekannt, dass mit steigendem Tonmineralgehalt eines Tons dessen Wasseraufnahmevermögen (Enslin) und die Fließgrenze ansteigen, während der Reibungswinkel sinkt (Endell 1939, Neumann 1957, Neff 1959). Dies lässt sich tendenziell an den Scherparametern der Tone A und D ablesen, wobei jedoch ungleiche Korngrößenverteilungen der Tone berücksichtigt werden müssen.

Das Scherverhalten von Ton A ist neben einer vergleichsweise geringen Scherfestigkeit (Reibungswinkel 17,56 °) durch einen starken Scherfestigkeitsabfall von der maximalen Scherfestigkeit bis zur Restscherfestigkeit gekennzeichnet (Anlage 2-4). Dieses Verhalten ist nach Müller-Vonmoos (1993) charakteristisch für Montmorillonite und wird darauf zurückgeführt, dass die Montmorillonitteilchen nach Erreichen der maximalen Scherfestigkeit in einzelne Schichtpakete zerfallen und sich allmählich unter Bildung einer glatten Scherebene anordnen. Für Kaolinit hingegen werden hohe Scherfestigkeiten beschrieben, die auf überwiegende Korn-Korn-Reibung infolge verhältnismäßig grobkörniger, plättchenförmiger Teilchen zurückgeführt werden (Müller-Vonmoos, 1993). Auf der Basis dieser Modelle wird für die vorliegenden Ergebnisse gefolgert, dass das Scherverhalten von Ton A im konsolidierten Zustand vordergründig durch das Verhalten der vorhandenen quellfähigen Tonminerale bestimmt wird.

Die Zugabe des Diabasmehles S2 und der resultierende, verminderte Wasserbedarf führen in Ton A zur Absenkung der Kohäsion bei steigendem Reibungswinkel, d. h. die Scherfestigkeit infolge Gesteinsmehlzugabe nimmt zu. Zudem wurde ein geringerer Scherfestigkeitsabfall nach Erreichen der maximalen Scherfestigkeit bis zur Restscherfestigkeit gemessen (Anlage 2-4). Daraus wird gefolgert, dass die deutlich gröberen Diabasmehlpartikel ($x_{50} = 12,94 \mu\text{m}$) im Vergleich zu Ton A ($x_{50} = 0,63 \mu\text{m}$) zu einer geringeren Anzahl möglicher Gleitebenen in der Masse sowie zu einer besseren Verzahnung der Partikel führen (Verbreiterung des Kornspektrums). Des Weiteren wird angenommen, dass sich die Anordnung der Tonmineralplättchen innerhalb der Masse bereits vor der Konsolidierung deutlich von der innerhalb des Tons ohne Gesteinsmehl unterscheidet. Der hohe Wassergehalt in Ton A deutet darauf hin, dass die Tonmineralteilchen zu voluminösen Gerüsten verbunden sind, die hohe Wassermengen einlagern können. Die Bildung solcher Strukturen erfolgt über Brücken zweiwertiger Kationen. Die Bestimmung der austauschbaren Kationen (s. a. Kapitel 5.1.8) ergab, dass überwiegend Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen ausgetauscht werden. Die Zugabe des Gesteinsmehles führt neben der Erhöhung der Partikelgröße zu einer

Erhöhung des pH-Wertes. Das hat an der Oberfläche der Tonmineralteilchen eine Umladung der Kanten zur Folge und resultiert im Zusammenbruch der voluminösen Gerüststrukturen (Jasmund & Lagaly, 1993). Die dadurch bereits vor der Konsolidierung deutlich höhere Packungsdichte der Gesteinsmehlmasse trägt zusätzlich zur Erhöhung der Scherfestigkeit bei.

Im Gegensatz zu Ton A ist Ton D durch eine vergleichsweise hohe Scherfestigkeit (Reibungswinkel $26,56^\circ$) gekennzeichnet. Der Scherfestigkeitsabfall von der maximalen Scherfestigkeit bis zur Restscherfestigkeit ist gering (Anlage 2-5). Neben hohen Anteilen an Magerungspartikeln (Quarz, Carbonate, Muskovit) sind Tonminerale in Form von Kaolinit und illitischen Wechsellagerungstonmineralen enthalten. Für beide Tonminerale werden hohe Scherfestigkeiten beschrieben, welche für Illit auf eine bänderartige Anordnung der Teilchen in der Scherebene zurückgeführt wird (Müller-Vonmoos, 1993).

Die Zugabe von S2 zu Ton D führt zur Erhöhung der Kohäsion bei geringfügig geringerem Reibungswinkel, d. h. die Scherfestigkeit der Masse wird kaum verändert. Es kann angenommen werden, dass die Ursachen dafür in der Anwesenheit vergleichsweise hoher Anteile an quellfähigen Tonmineralen des S2 sowie in der ähnlichen granulometrischen Zusammensetzung des Tons D und des Diabasmehles begründet sind.

Aufgrund der Konsolidierung der Proben vor der Scherbelastung wird bei den vorliegenden Untersuchungen der Anteil der Kapillarkohäsion eliminiert. Im unkonsolidierten Zustand ist aufgrund der unvollständigen Sättigung der Proben zu beachten, dass sich die Kohäsion anteilig aus der Kapillarkohäsion zusammensetzt. Die Kapillarkohäsion bezeichnet diejenige Druckspannung, die infolge der Oberflächenspannung des Porenwassers auf die Partikel innerhalb der Probe einwirkt (Bönsch 2006). Damit führt eine Verringerung der Oberflächenspannung des Porenwassers (Anmachwassers) zu einer Absenkung der Kohäsion (Moore 1967). Gestützt durch die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen (Abbildung 6-3) kann davon ausgegangen werden, dass das Diabasmehl S2 die Kapillarkondensation im Ton A absenkt, während es diese im Ton D erhöht.

6.1.3 Fließverhalten von Suspensionen im Rotationsrheometer

Zur Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs des Materialverhaltens unter kontinuierlicher Drehbeanspruchung wurden Untersuchungen im Rotationsrheometer durchgeführt. Es wurden Tonsuspensionen ohne Zusatzstoffe und Suspensionen der Gesteinsmehl-Versätze mit 50 M.-% S2 bzw. 50 M.-% S3 untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6-4 dargestellt (s. a. Anlagen 2-6 bis 2-9).

Das Fließverhalten der Tone A und C ist durch ein ansteigendes Drehmoment über den gesamten Messzeitraum gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Drehgeschwindigkeit von 60 U/min wird angenommen, dass es sich hier um rheopexes Verhalten handelt. Nach Jasmund & Lagaly (1993) kann leichtes Scheren die Gerüstbildung innerhalb von Tonmineraldispersionen fördern. Es wird gefolgert, dass das Fließverhalten beider Tone vordergründig vom Verhalten der vorhandenen Tonminerale bestimmt wird.

Der Zusatz der Gesteinsmehle S3 und S2 zu den Tönen A bzw. C führt zur signifikanten Absenkung des Drehmoments, die bei Ton A deutlicher ausgeprägt ist als bei Ton C. Als Ursache dafür wird die bereits beschriebene Umladung der Kanten infolge pH-Wert-Erhöhung und der daraus resultierende Zusammenbruch voluminöser Gerüststrukturen angesehen. Dies erklärt auch, weshalb bei der Scherung der Gesteinsmehl-Suspensionen kein rheopexes Verhalten festzustellen ist.

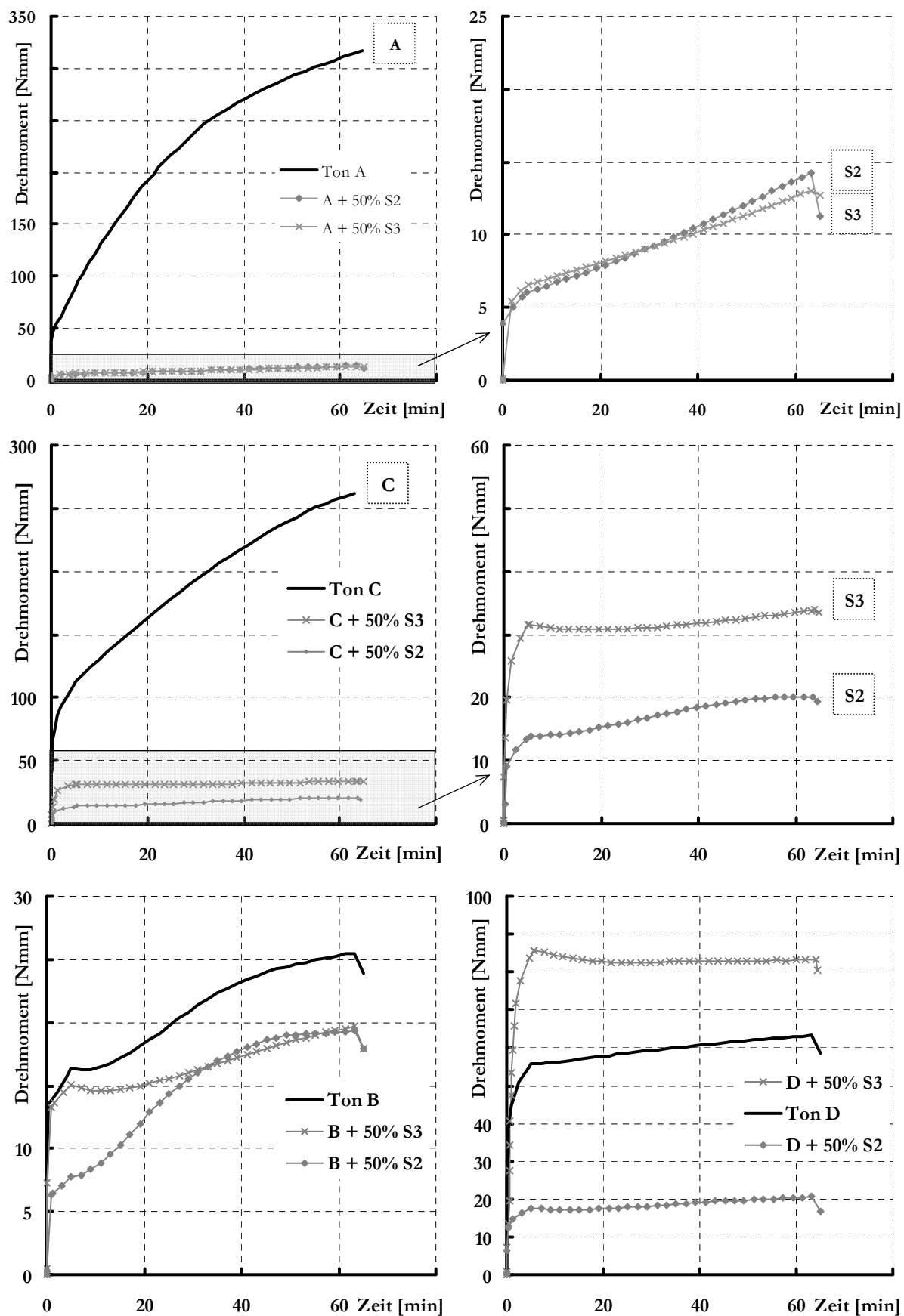


Abbildung 6-4: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen der Tone A bis D (Wassergehalte bezogen auf den Feststoff 115 M.-% (A), 75 M.-% (B und C), 55 M.-% (D), Versätze: 50 M.-% Ton + 50 M.-% ZS; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

Da die unterschiedlichen und teilweise sehr hohen Wassergehalte der Suspensionen in den vorliegenden Untersuchungen aus der Maßgabe resultierten, jeweils sowohl den Ton als auch alle Versätze im Viskomat untersuchen zu können, treten bei stark verflüssigten Suspensionen Entmischungserscheinungen auf, die zum Anstieg des Drehmoments führen, sich jedoch durch angepasste Wassergehalte eliminieren lassen. Damit lässt sich das Fließverhalten von zeitlich instabil fließenden Tönen durch den Zusatz von Gesteinsmehlen stabilisieren. Ein stabiles Fließverhalten ist eine wesentliche Voraussetzung für die Prozesstechnologie beispielsweise bei der Herstellung sanitärkeramischer Erzeugnisse (s. a. Latief et al. 2006).

6.1.4 Trockenbiegefestigkeit

Eine ausreichende Festigkeit der Rohlinge ist für deren innerbetrieblichen Transport während der Herstellung von Bedeutung. Daher ist es notwendig, bei Verwendung von Zusatzstoffen deren Einfluss auf die Trockenbiegefestigkeit zu untersuchen. Der Zusatz von Gesteinsmehlen zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tönen führt zu den in der Abbildung 6-5 sowie in der Anlage 2-11 dargestellten Trockenbiegefestigkeiten.

Für Ton A (TBF 4,9 N/mm²) resultiert der Zusatz von Gesteinsmehlen überwiegend in der Festigkeitserhöhung. Dies wird auf die bereits beschriebenen Zusammenhänge (Optimierung des Körnungsbandes sowie die Umladung der Kanten infolge pH-Wert-Erhöhung und den daraus resultierenden Zusammenbruch voluminöser Gerüststrukturen des Kaolinit) zurückgeführt und steht im Einklang mit den bisher diskutierten Ergebnissen.

In den Tönen B (TBF 4,3 N/mm²) und D (TBF 5,5 N/mm²), die hauptsächlich aus Illit-Muskovit, Quarz und Feldspäten sowie Anteilen an Kaolinit (D enthält zusätzlich Carbonate) zusammengesetzt sind, wirken die Gesteinsmehle mit steigender Zusatzmenge vorwiegend festigkeitsmindernd. Dies kann damit erklärt werden, dass beide Töne bereits ein gleichmäßiges Kornspektrum und optimale Anteile bildsamer Tonminerale enthalten. Die Gefüge werden durch Gesteinsmehle lediglich aufgelockert bzw. gemagert.

Ton C enthält hohe Anteile an quellfähigen Tonmineralen, die zu einer vergleichsweise hohen Trockenbiegefestigkeit von 13,1 N/mm² führen. Zudem weist Ton C ebenfalls ein gleichmäßiges Kornspektrum auf. Infolge der Minderung der Anteile an quellfähigen Tonmineralen sowie der Packungsdichte aufgrund gröberer Partikel wirken sich die Granodioritmehle im Wesentlichen festigkeitsmindernd aus. Das Diabasmehl, welches 18 M.-% quellfähige Tonminerale in den Versatz einbringt und zudem das feinste der zugesetzten Mehle ist, führt zur Festigkeitserhöhung.

Es wird deutlich, dass die Trockenbiegefestigkeiten vordergründig von der mineralogischen Zusammensetzung, vor allem vom Anteil an quellfähigen Tonmineralen sowie des Quarzes bestimmt werden. Einen weiteren wesentlichen Einfluss hat die Korngrößenverteilung. Diese Zusammenhänge korrelieren mit den gegenwärtigen Modellen (Hofmann et al. 1958, Kromer & Schüller 1973, Schüller 1993).

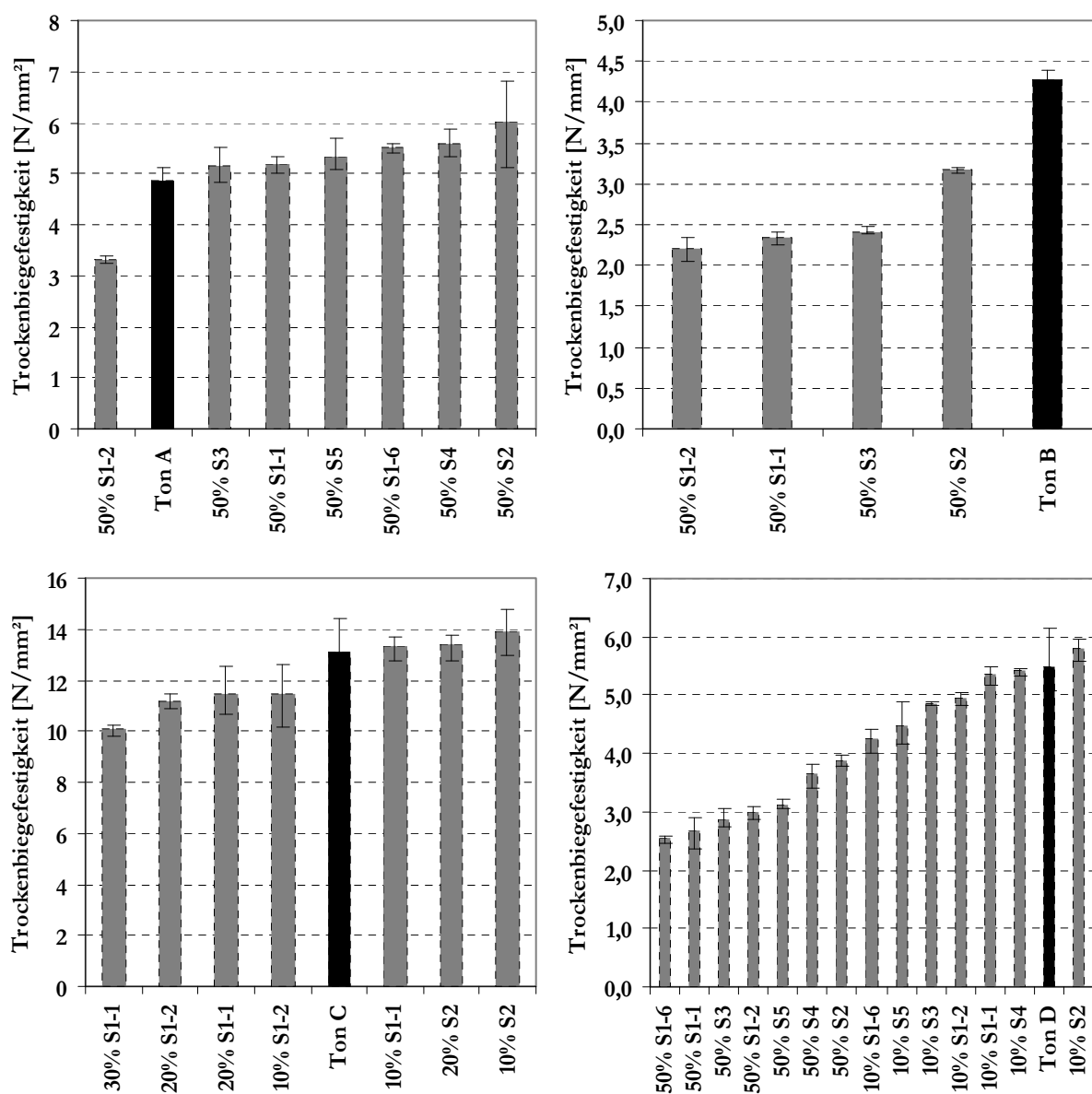


Abbildung 6-5: Trockenbiegefestigkeiten der Tone A bis D unter Zusatz von Gesteinsmehlen (Mittelwerte aus 3 - 5 Einzelwerten)

6.1.5 Zusammenfassung

Der Einfluss von Gesteinsmehlen in silicatkeramischen Massen auf deren Verarbeitungseigenschaften und Rheologie wird vordergründig von der mineralogischen und granulometrischen Zusammensetzung sowohl des Tons als auch des Gesteinsmehles bestimmt. Im Wesentlichen lassen sich die folgenden, grundlegenden Zusammenhänge erkennen:

In **tonmineralreichen Tönen mit marginalen Anteilen an Magerungskomponenten** führt der Zusatz von Gesteinsmehlen zu gröberen Korngefügen und zur Verbreiterung des Kornspektrums, da die Tone die deutlich feinere Komponente darstellen. Durch die dabei erhöhte Packungsdichte wird eine Stabilisierung des Gefüges bewirkt. Sind aufgrund niedriger pH-Werte voluminöse Tonmineralgerüststrukturen vorhanden, führt der Zusatz von Gesteinsmehlen infolge einer pH-Wert-Erhöhung zu deren Zusammenbruch. Dies resultiert ebenfalls in einer erhöhten Packungsdichte sowie in höheren Trockenbiegefestigkeiten der Massen. Im Vergleich zu Gesteinsmehlen besitzen diese Tone eine vergleichsweise hohe innere Oberfläche, die wiederum einen hohen Anmachwasserbedarf bedingt. Deshalb führen geringfügige Änderungen der Mischungszusammensetzung infolge Gesteinsmehlzugabe zu signifikanten Änderungen des Anmachwasserbedarfs.

Für **Tone mit mittleren Anteilen an Tonmineralen und Magerungskomponenten** sind gleichmäßigere Korngrößenspektren sowie in Abhängigkeit von Art und Anteil der Tonminerale ein moderater Anmachwasserbedarf charakteristisch. Der Anmachwasserbedarf ist vordergründig von der äußeren Oberfläche nach Blaine abhängig. Durch den Zusatz von Gesteinsmehlen wird die vorher gleichmäßige Partikelgrößenverteilung in Richtung zu grober Partikel verschoben, was mit einer Auflockerung bzw. Magerung der Masse verbunden ist und zu geringeren Festigkeiten führt.

6.2 Wirkung von Glasmehlen in ungebrannten silikatkeramischen Massen

6.2.1 Beeinflussung des Anmachwasserbedarfs

Die Änderung des Anmachwasserbedarfs infolge Glasmehlzugabe bezogen auf den jeweiligen Ton ist exemplarisch für die Tone A und D in der Abbildung 6-6 sowie für die Tone B und C in der Anlage 2-2 dargestellt. Analog zur Gesteismehlzugabe korreliert der Anmachwasserbedarf bei Ton A im Wesentlichen mit der inneren (BET) und bei Ton D vordergründig mit der äußeren Oberfläche nach Blaine (Abbildung 6-7).

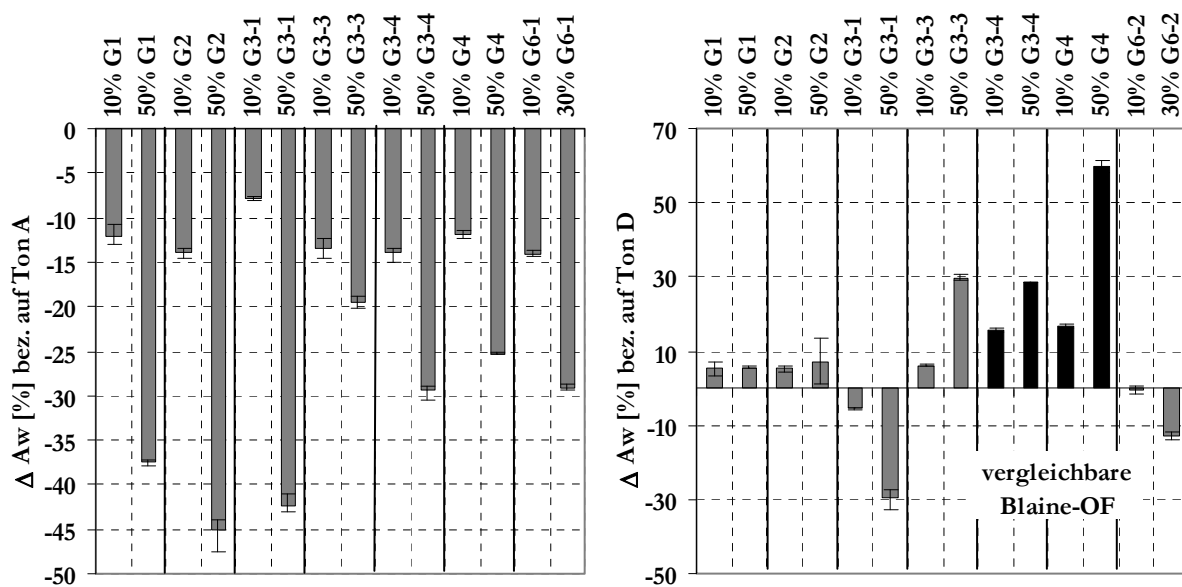


Abbildung 6-6: Relative Änderung des Anmachwasserbedarfs infolge Glasmehlzugabe zum Ton A (li) bzw. zum Ton D (re)

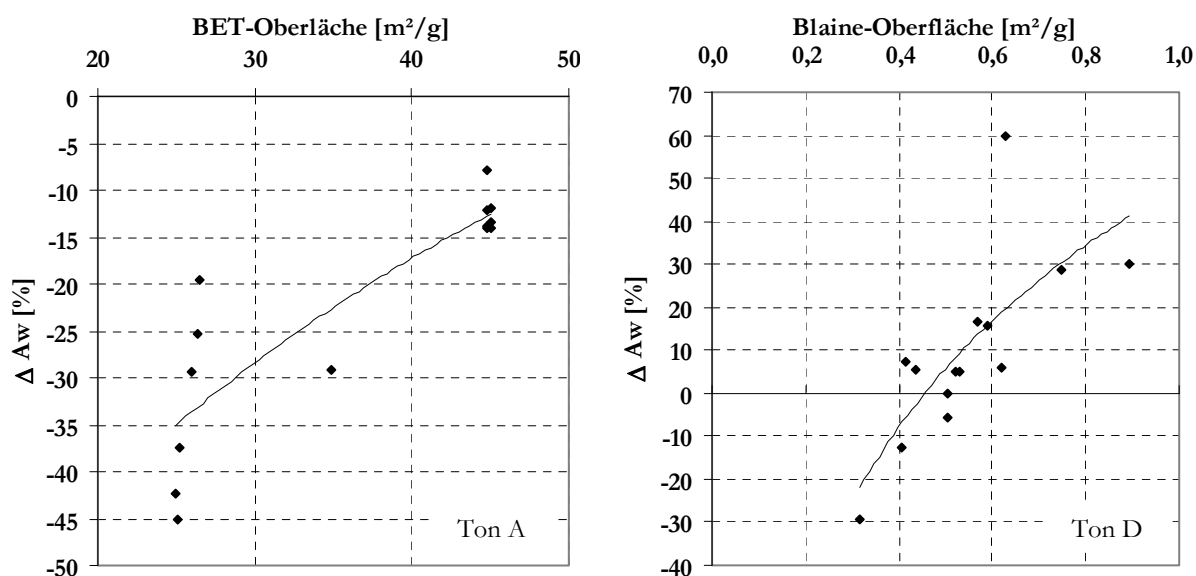


Abbildung 6-7: Abhängigkeit der Anmachwasserbedarfsänderung von der spezifischen Oberfläche nach BET bzw. nach Blaine infolge Glasmehlzugabe zum Ton A (li) bzw. zum Ton D (re)

Bei der Herstellung der Massen fiel auf, dass sich deren Verarbeitbarkeit mit steigendem Anteil an alkalihaltigem Glas deutlich von der Verarbeitbarkeit sowohl der Borosilicatglas Massen als auch der Gesteinsmehlmassen unterscheidet (Abbildung 6-6 und Abbildung 6-8).

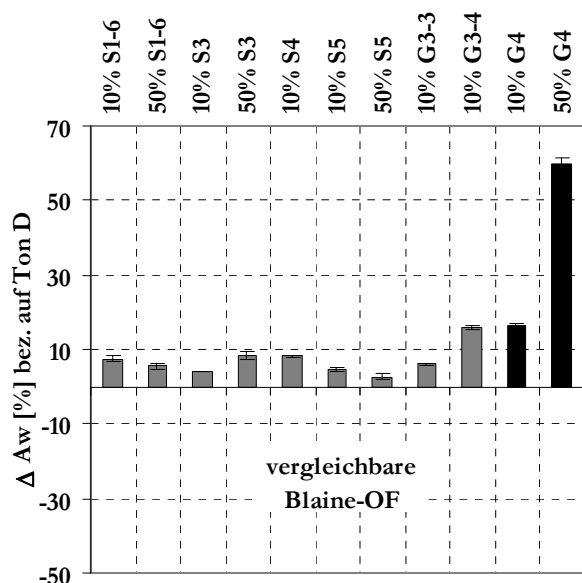


Abbildung 6-8: Änderung des Anmachwasserbedarfs in Glas- und Gesteinsmehlmassen mit ähnlichen äußeren spezifischen Oberflächen (Blaine)

Bei Zusatz von 50 M.-% G4 zum Ton D steigt der Anmachwasserbedarf um 60 % an, während er bei Borosilicatglas- und Gesteinsmehlmassen mit ähnlichen äußeren Oberflächen deutlich geringer ist. Ein Einfluss aus erhöhten Oberflächenspannungen infolge Glasmehlzugabe kann ausgeschlossen werden (Abbildung 6-9). Gleichzeitig tritt ab einem Anteil alkalihaltigen Glases von 30 M.-% thixotropes Verhalten der Massen auf, d. h. die Einwirkung mechanischer Belastungen, wie beispielsweise beim Strangpressen, führt zu einer starken Verminderung der Viskosität verbunden mit dem Verlust der Formbeständigkeit. In Ruhe steifen die Massen wieder an. Dieses Verhalten wurde bereits von Kühl & Krčmar (2004) für den Zusatz von Wasserglas zu keramischen Massen beobachtet.

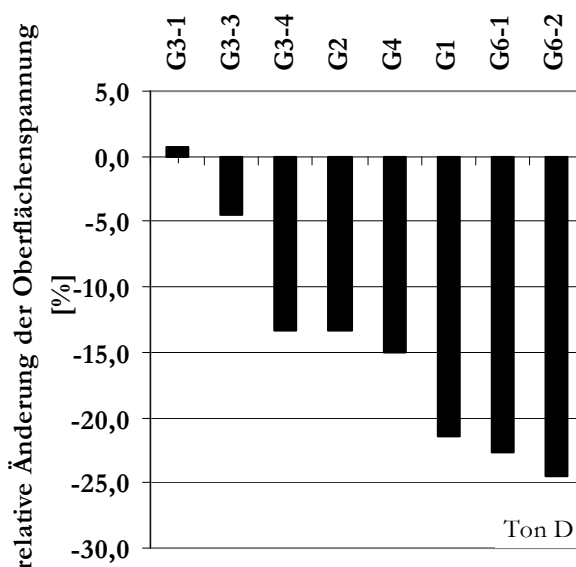
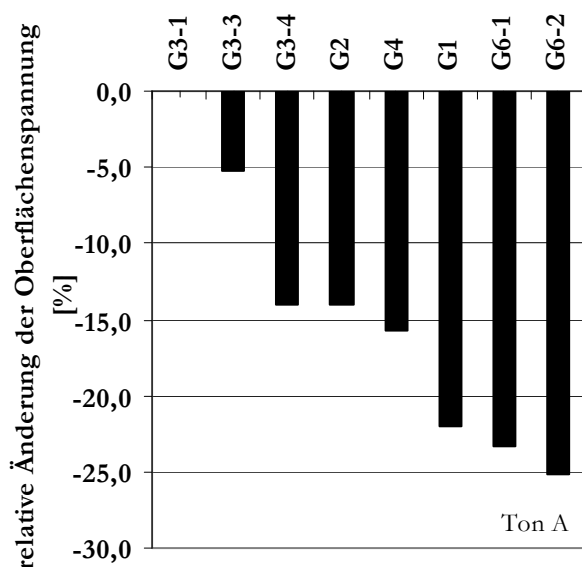


Abbildung 6-9: Relative Änderung der Oberflächenspannung des Wassers infolge Glasmehlzugabe bezogen auf die Tone A (li) und D (re); Tone B und D siehe Anlage 1-7

Aufgrund der Beobachtungen wird gefolgert, dass alkalihaltige Glasmehle während der Verarbeitung in keramischen Massen Ionen freisetzen, die mit den Tonbestandteilen chemisch in Wechselwirkung treten. Zur Verifikation dieser Hypothese sind die folgenden Fragen zu beantworten:

- (1) Werden durch Glasmehle Ionen welcher Art in die Versätze eingebracht?
- (2) Durch welche Reaktionen werden diese freigesetzt und in welcher Menge?
- (3) Finden Wechselwirkungen zwischen Ton und gelösten Ionen statt? – Auf welche Weise?
- (4) Laufen andere chemische Reaktionen ab?

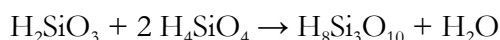
Ein Indiz dafür, dass Alkalien und Erdalkalien aus den Glasmehlen freigesetzt werden, liefert die Analyse der wasserlöslichen Ionen (Tabelle 6-2). Es kann festgestellt werden, dass der Anteil der gelösten Ionen mit höherem Feinheitsgrad größer ist. Dies trifft sowohl auf alkalihaltige als auch auf alkalifreie Gläser zu. Während Erstere vorwiegend Natriumionen freisetzen, gehen bei alkalifreien Gläsern (hier Borosilicatglas) überwiegend Magnesiumionen in Lösung. Weiterhin wird festgestellt, dass aus den Borosilicatgläsern trotz ihres höheren Feinheitsgrades geringere Mengen Ionen gelöst werden, was dem hohen Al_2O_3 -Gehalt zuzuschreiben ist (Doremus, Doremus et al. 1983 & 1984). In beiden Glasarten geht die Lösung mit einer Erhöhung des pH-Wertes einher. Diese Art des Glasangriffs stellt nach den gegenwärtigen Modellen einen kombinierten Mechanismus aus hydrolytischer Beanspruchung (neutraler Angriff) und alkalischem Angriff dar. Dabei werden zunächst die leicht löslichen Elemente der Alkali-Gruppe aus dem Glasnetzwerk herausgelöst und im weiteren Verlauf die Si–O–Si-Bindungen unter Bildung niedermolekularer, löslicher Kieselsäureanionen aufgebrochen (Volf & Bohuslav 1984, Scholze 1988, Vogel 1992).

Tabelle 6-2: Wasserlösliche Ionen der verwendeten Glasmehle (s. a. Kapitel 5.1.1)

lösliche Ionen [mmol/l]	alkalihaltige Gläser					alkalifreie Gläser		
	steigender Feinheitsgrad					steigender Feinheitsgrad		
	G6-1	G6-2	G1	G2	G4	G3-1	G3-4	G3-3
Na	0,15	0,13	0,19	0,24	1,42	0,00	0,01	0,01
K	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02
Ca	0,07	0,11	0,06	0,10	0,16	0,06	0,06	0,09
Mg	0,01	0,01	0,01	0,04	0,07	0,02	0,17	0,21
pH-Wert	9,8	9,9	10,0	10,0	10,1	7,7	10,0	10,2

Aufgrund dieser Ergebnisse ergab sich die Frage, ob die Lösung von Ionen aus den Gläsern zur Bildung von Wasserglas führt. Daher wurden ergänzend zur Analyse der wasserlöslichen Ionen die freigesetzten Kationen durch Versetzen der Gläser mit Salzsäure und anschließender Röntgendiffraktometrie der getrockneten Rückstände bestimmt (s. a. Kapitel 5.2.6). Dabei werden gelöste Alkalien und Erdalkalien in Form von kristallinen Chloriden gebunden, die mittels Röntgendiffraktometrie nachweisbar sind. In den vorliegenden Untersuchungen korrelierte die Bildung von Natriumchlorid ebenfalls mit dem Feinheitsgrad der alkalihaltigen Gläser (Anlage 2-10). Magnesiumchlorid wurde nicht gebildet.

Das Lösen der Glasmehle in verdünnter Salzsäure resultierte gleichzeitig in der Bildung eines Gels, was typisch für die Bildung von Kieselsäure bzw. Kieselgel ist. Dies wurde vordergründig bei Glasmehlen mit hohen Feinheitsgraden beobachtet. Bei dieser Reaktion werden unter Wasserabspaltung aus der Orthokieselsäure (H_4SiO_4) zunächst Si-OH-Ketten und schließlich höhermolekulare Netzwerke gebildet, welche große Mengen Wasser adsorbieren und einschließen.



.....

In Fortführung dieser Reaktionen werden amorphe Polykieselsäuren (Kieselgel) gebildet (Kieselsäurekondensation). Ein weiterer Hinweis darauf, dass Wassergläser in den Glasmehlen vorliegen, ist die Abbildung von Natriumsilicaten mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 4-10).

Im Folgenden fand die Überlegung statt, dass, wenn in den (Alkali-)Glasmehlversätzen des Tons D vorhandene, lösliche Natriumsilicate eine Kieselgelbildung verursachen, die Änderung des Anmachwasserbedarfs mit dem Anteil gelöster Natriumionen korrelieren müsste. In Abbildung 6-10 ist für alkalihaltige und -freie Glasmehlversätze des Tons D mit ähnlichen äußeren Oberflächen die Änderung des Anmachwasserbedarfs dem Anteil an gelösten Natriumionen gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Zunahme des Anteils gelöster Natriumionen den Anmachwasserbedarf signifikant erhöht. Nach Kühl & Krčmar (2004) sind zudem im wasserglashaltigen Ton die Reaktionsbedingungen zur Kieselsäurekondensation erfüllt (pH-Wert < 10,5).

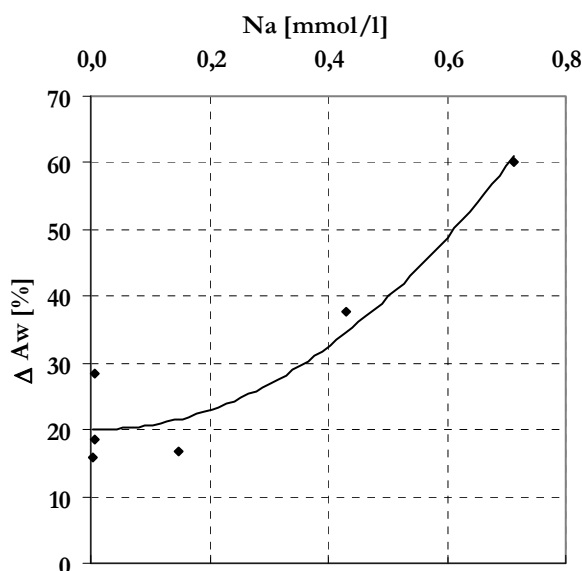


Abbildung 6-10: Einfluss gelöster Natriumionen auf die Änderung des Anmachwasserbedarfs im Ton D

Weiterhin wird beschrieben, dass die Reaktion bei pH-Werten um 8 bis 9 in wenigen Sekunden bis Minuten unter Verfestigung der Reaktionsprodukte stattfindet. Daraus lässt sich ableiten, dass durch den Zusatz der untersuchten, alkalihaltigen Glasmehle zum Ton D eine Kieselgelbildung stattfindet, die im Ansteifen der Masse bzw. in der Erhöhung des Anmachwasserbedarfs resultiert. Die gelösten Ionen stehen für weitere Reaktionen, unter anderem mit dem Ton, zur Verfügung. Im Folgenden wird der Einfluss der genannten Zusammenhänge auf die rheologischen Eigenschaften silicatkeramischer Massen erläutert.

6.2.2 Rheologisches Verhalten plastischer Massen im direkten Scherversuch

Für die Tone A und D sowie für deren Versätze mit 50 M.-% G4 wurden die Scherparameter Kohäsion und Reibungswinkel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-3 sowie in den Anlagen 2-4 und 2-5 angegeben.

Tabelle 6-3: Scherparameter der Tone A und D sowie deren Versätze mit 50 M.-% G4 im direkten Scherversuch

Probe	Kohäsion [kN/m ²]	Reibungswinkel [°]	Wassergehalt [%]	Probe	Kohäsion [kN/m ²]	Reibungswinkel [°]	Wassergehalt [%]
Ton A	7,23	17,56	51,8	Ton D	5,33	26,56	24,06
A + 50% G4	5,63	25,09	39,94	D + 50% G4	13,86	29,01	44,45

Das Scherverhalten sowohl des Tons A als auch des Tons D geht aus Kapitel 6.1.2, Abschnitt *Rheologisches Verhalten plastischer Massen im direkten Scherversuch* hervor. Die Zugabe von 50 M.-% G4 führt in beiden Tönen zur Erhöhung der Kohäsion und des Reibungswinkels, d. h. die Scherfestigkeit beider Massen nimmt zu. Zusätzlich wird in Ton A der durch quellfähige Tonminerale hervorgerufene große Scherfestigkeitsabfall von der maximalen Scherfestigkeit bis zur Restscherfestigkeit vermindert (Anlagen 2-4 und 2-5).

Als Ursache wird vordergründig die veränderte Packungsdichte angesehen. Analog zur Diabasmehlzugabe führt das Glasmehl im Ton A zur Verringerung der Anzahl möglicher Gleitebenen aufgrund der scherbedingten Tonmineralausrichtung sowie infolge der Verbreiterung des Kornspektrums zu einer besseren Verzahnung der Partikel. Weil im Vergleich zum Ton D, welcher vergleichsweise hohe Anteile an Magerungspartikeln besitzt, das Glasmehl die feinere Komponente darstellt, wird die Packungsdichte dort ebenfalls erhöht.

Es ist anzunehmen, dass die in der Porenlösung befindlichen Natriumionen einen zusätzlichen Einfluss in der Weise ausüben, dass sie gegen zweiwertige Kationen an der Tonmineraloberfläche eingetauscht werden. Dies hätte ebenfalls Einfluss auf die Packungsdichte beider Tone im konsolidierten Zustand. Inwieweit dies in den Massen der Tone A und D möglich ist, wird in diesem Kapitel im Abschnitt *Einflüsse infolge Kationenaustausch und chemische Prozesse* diskutiert.

6.2.3 Fließverhalten von Suspensionen im Rotationsrheometer

Bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse muss die Formstabilität während des gesamten Prozesses gewährleistet sein. Daher ist das zeitabhängige Verhalten der Massen unter Belastung von wesentlicher Bedeutung. Der Einfluss der Glasmehlzugabe auf das zeitabhängige Verhalten gegenüber scherender Beanspruchung ist in Abbildung 6-11 (Tone A und C) sowie Abbildung 6-12 (Tone B und D) dargestellt (s. a. Anlagen 2-6 bis 2-9).

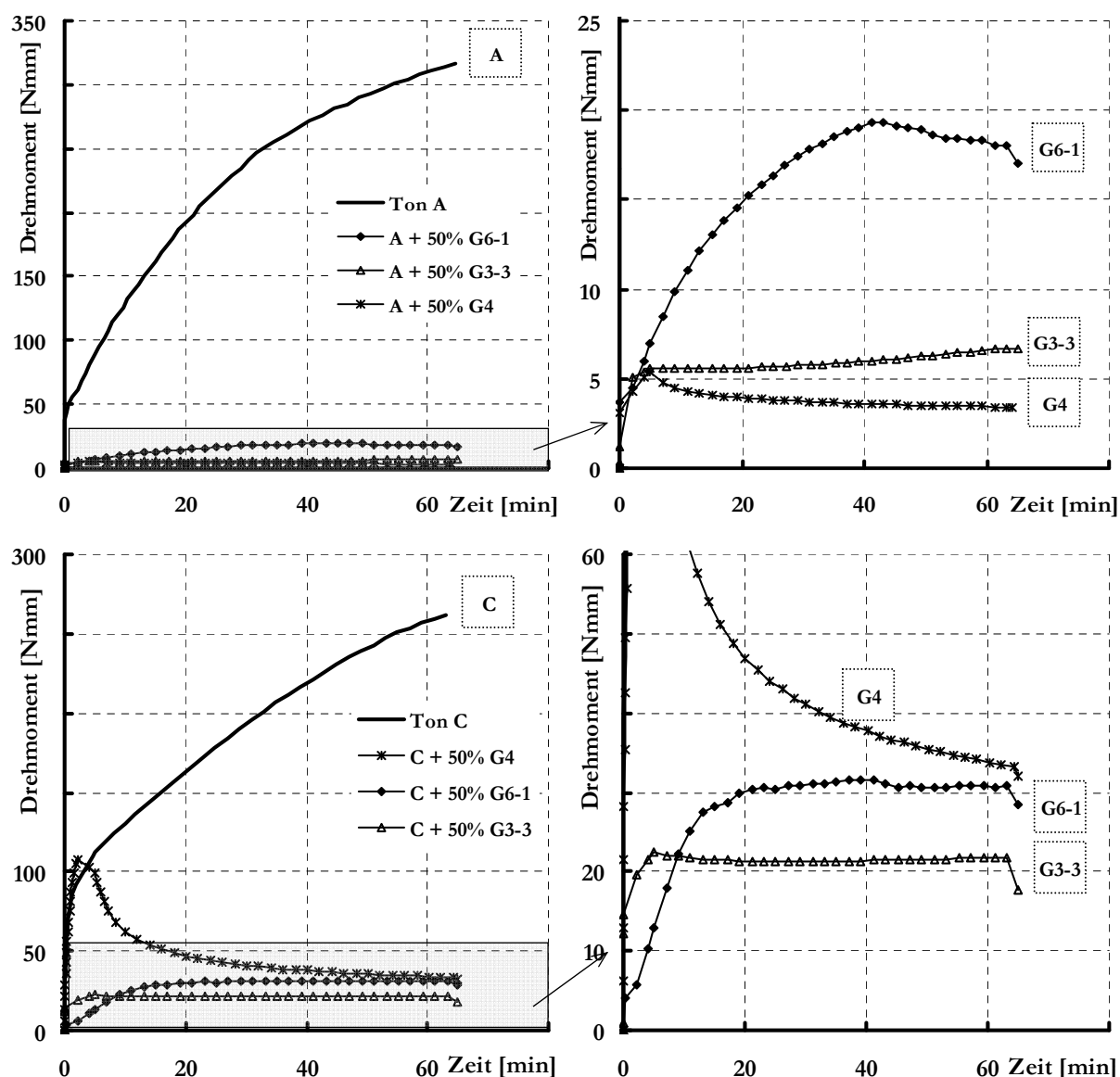


Abbildung 6-11: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen der Tone A und C (Wassergehalte bezogen auf den Feststoff 115 M.-% (A), 75 M.-% (C), Versätze: 50 M.-% Ton + 50 M.-% Zusatzstoff; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

In den Tonen A und C, die ohne Zusatzstoffe rheopexes Fließverhalten zeigen, wirken die untersuchten Glasmehle (G4, G3-3 und G6-1) bei gleichem Wassergehalt stark verflüssigend. Dies ist vordergründig auf die deutlich geringere innere Oberfläche (BET) infolge Glasmehlzugabe und damit auf die geringeren Anteile quellfähiger Tonminerale zurückzuführen. Die Verminderung der inneren Oberfläche im Vergleich zu Ton A liegt mit 49,9 % (G6-1), 47,1 % (G4) und 46,6 % (G3-3) in etwa der gleichen Größenordnung. Der Kurvenverlauf unter Zusatz von 50 M.-% G6-1 ist auf Entmischungserscheinungen infolge der auf die Tone angepassten Wassergehalte zurückzuführen. Zusätzlich wird durch Glasmehlzugabe die Rheopexie aufgehoben. Dies kann damit begründet werden, dass aufgrund der vorhandenen Glasmehlpartikel die für die Gerüstbildung verantwortlichen Tonmineralpartikel während des Schervorgangs seltener aufeinandertreffen (Lagaly 1993).

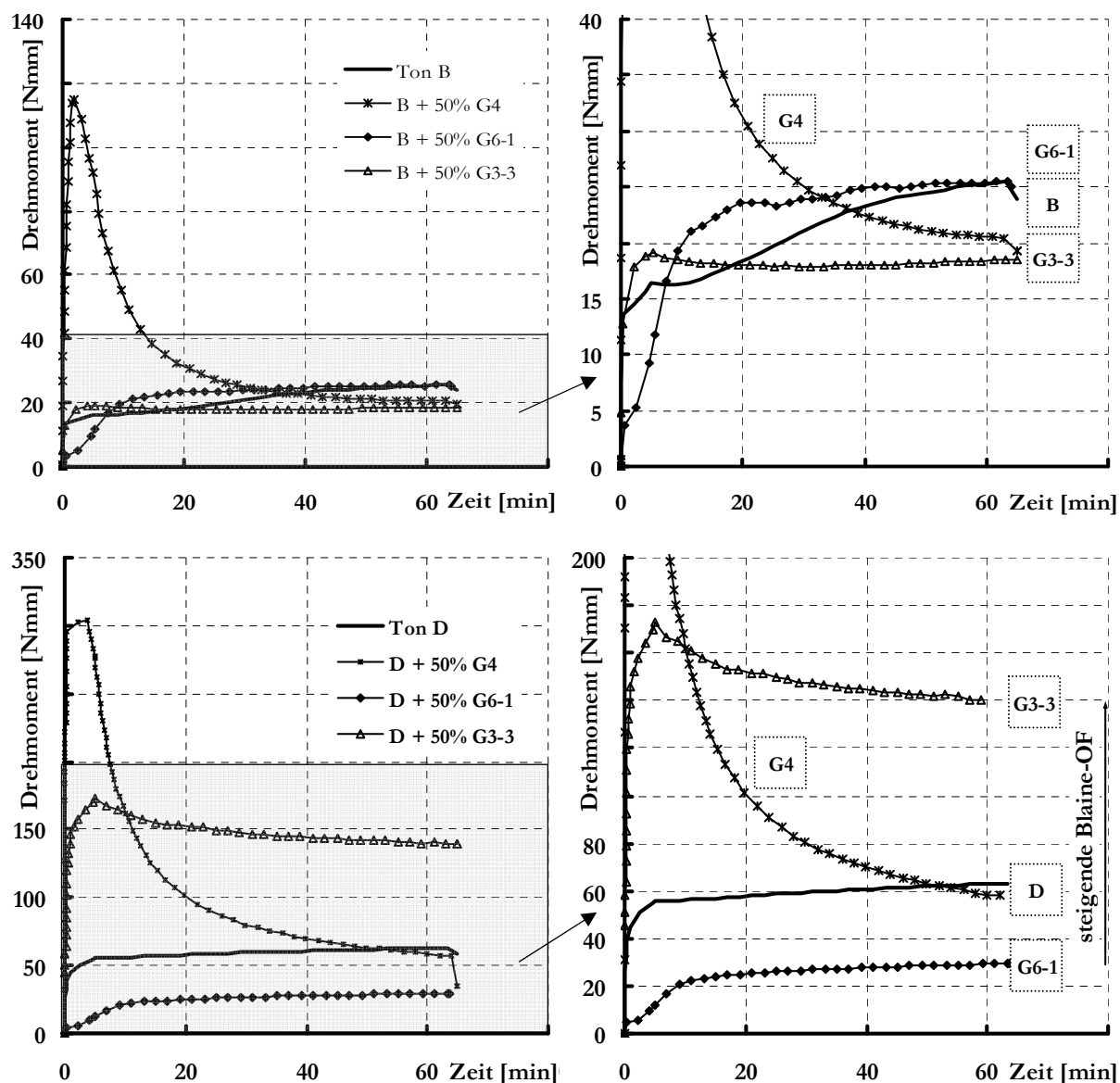


Abbildung 6-12: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen der Tone B und D (Wassergehalte bezogen auf den Feststoff 75 M.-% (B) und 55 M.-% (D), Versätze: 50 M.-% Ton + 50 M.-% ZS; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

Das Fließverhalten der Glasmehlversätze der Tone B und D ist vordergründig durch den Einfluss der äußeren Oberfläche bestimmt. Je höher die äußere Oberfläche der Feststoffpartikel, desto mehr Wasser wird adsorbiert. Dadurch steht in Suspensionen mit hoher spezifischer Oberfläche weniger Wasser zur Ausbildung von Gleitebenen während des Schervorgangs zur Verfügung, d. h. der Anteil an frei beweglichem Wasser in der Suspension wird vermindert. Die Suspensionen unter Zusatz von 50 M.-% G6-1 zeigen auch in den Tonen B und D Entmischungserscheinungen.

Weiterhin deutet der Kurvenverlauf unter Zusatz von 50 M.-% alkalihaltigen Glasmehls (G4) in allen Tönen auf thixotropes Fließverhalten hin, da das Drehmoment nach dem Einstellen der maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit (nach 5 min) absinkt. Es wird angenommen, dass dies eine Folge der mit dem Glasmehl zugesetzten Natriumionen ist. Zur Verifikation dieser Annahme wurde das Fließverhalten des Tons A bei variierender Glasmehlmenge untersucht (Abbildung 6-13).

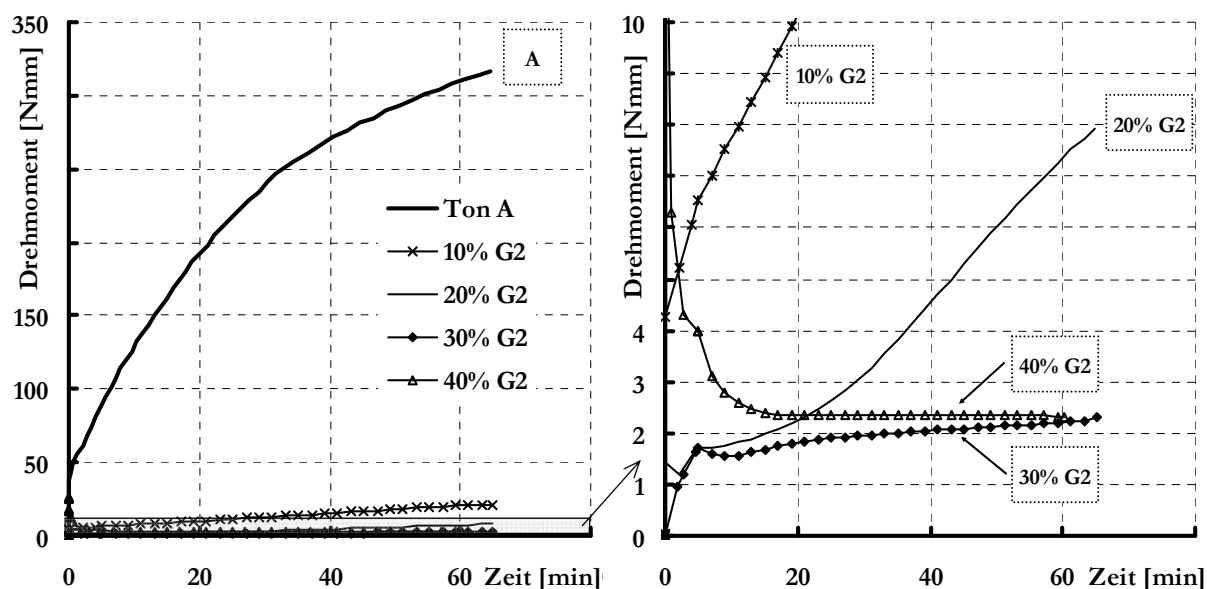


Abbildung 6-13: Fließverhalten von Glasmehlsuspensionen des Tons A unter Variation der Glasmehlmenge (AES-Glas; Wassergehalt der Suspension 115 M.-%; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

Das Fließverhalten der untersuchten Suspensionen (10 M.-% bis 40 M.-% Flachglasmehl G2) spiegelt im Vergleich zum Ton A ohne Glasanteil eine starke Verflüssigung wider (Abbildung 6-13, links). Wenn die Verflüssigung ausschließlich auf die Verringerung der inneren Oberfläche zurückzuführen ist, müsste das Maß der Verflüssigung mit steigendem Glasmehlanteil zunehmen. Dies trifft in Ton A für alkalifreies Borosilicatglas zu (Abbildung 6-15), wird jedoch für die Zugabe von alkalihaltigem Glas (Abbildung 6-13, re) nicht bestätigt. Es ist erkennbar, dass das Drehmoment bis zu einem Anteil von 30 M.-% G2 abnimmt und danach wieder ansteigt. Um zu überprüfen, ab welcher Zugabemenge G2 eine ausreichende Menge Natriumionen für einen Kationenaustausch in der Suspension vorliegt, wurden für jede Mischungszusammensetzung die austauschbaren Kationen des Tons den in der Suspension gelösten Ionen gegenübergestellt (Tabelle 6-4). Als Basis für die Berechnungen diente die für den Ton bestimmte KAK bzw. die maximal in Wasser lösliche Menge Ionen. Dabei ist zu beachten, dass ein Eintausch von einwertigen Natriumionen gegen zweiwertige Calcium- bzw. Magnesiumionen erst ab einer größeren als stöchiometrisch notwendigen Menge Natriumionen erfolgt, da zweiwertige Ionen eine höhere Bindungsenergie aufweisen (Hülseberg et. al. 1987). Gleichzeitig müssen die in der Suspension gelösten Calciumionen berücksichtigt werden, da diese gegenüber Natriumionen bevorzugt gebunden werden. Es wird festgestellt, dass erst ab einer Zugabemenge von 30 M.-% G2 mehr Natrium- als Calciumionen in der Lösung vorhanden sind und diese Menge zudem größer ist als die maximal vom Ton austauschbaren Ionen. Da ab derjenigen Glasmehlmenge, mit

der die gelösten Natriumionen durch Kationenaustausch wirksam werden können, die Suspensionen wieder ansteifen (Abbildung 6-13), wird gefolgert, dass bei der Zugabe von G2 zum Ton A die folgenden Mechanismen ablaufen:

Ton A, der überwiegend aus Kaolinit besteht, daneben aber auch Anteile an quellfähigen Tonmineralen enthält, ist ohne die Zugabe von Zusatzstoffen durch die Belegung der Tonminerale mit Ca^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen gekennzeichnet. Infolgedessen sind die Tonminerale über Calciumbrücken zu stabilen, voluminösen Gerüststrukturen (Kartenhaus- bzw. Bänderstrukturen) verbunden, die hohe Wassermengen binden. Das Vorhandensein dieser Strukturen wird durch mikrostrukturelle Untersuchungen (ESEM-FEG) bestätigt (Abbildung 6-14, li). Da neben den Tonmineralen kaum magernde Minerale (Quarz, Feldspäte) vorliegen, wird der Anmachwassergehalt vordergründig durch die Tonmineralgerüste bestimmt.

Durch die Zugabe von G2 kann bis zu einer Menge von 30 M.-% kein Kationenaustausch stattfinden, da nicht genügend Natriumionen in der Suspension gelöst werden. Die beobachtete Verflüssigung wird einerseits auf die Absenkung der inneren Oberfläche zurückgeführt, aufgrund derer weniger Wasser adsorbiert werden kann. Zum anderen führt die Zugabe des Glasmehls zur Erhöhung des pH-Wertes, was nach den gegenwärtigen Modellen im Zusammenbruch der vorhandenen, voluminösen Gerüststrukturen zu dicht gepackten Sedimenten resultiert (Lagaly 1993).

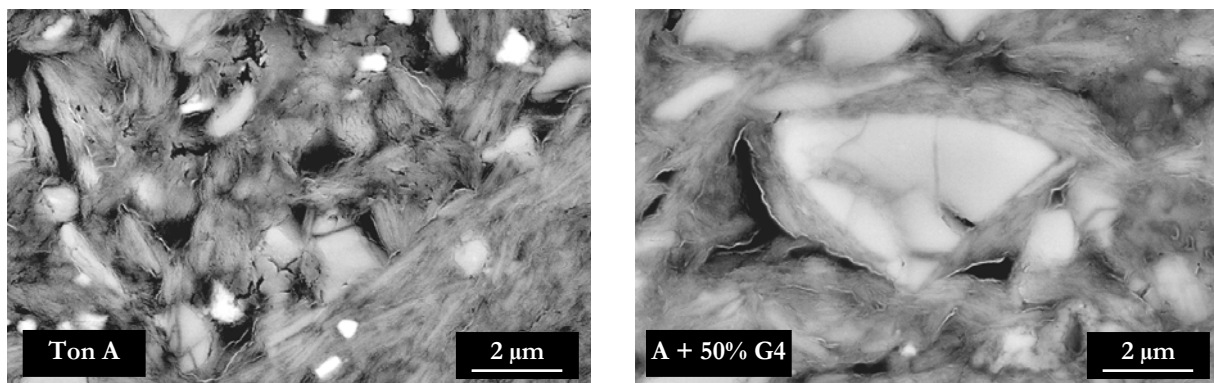


Abbildung 6-14: Gefügestrukturen des Tons A ohne (li) und mit (re) Zugabe alkalihaltigen Glasmehls (50 M.-% G4; ESEM-FEG, Hochvakuum-Modus, BSE 12 kV)

Ab Zugabemengen von 30 M.-% G2 ist zusätzlich der Eintauch gelöster Natriumionen gegen die an den Tonmineraloberflächen gebundenen zweiwertigen Kationen möglich. Weil dabei ein erneutes Ansteifen der Suspension stattfindet, wird gefolgert, dass vordergründig die quellfähigen Tonminerale am Kationenaustausch beteiligt sind. In Montmorilloniten verursacht der Zusatz von Natriumionen eine Erhöhung der Viskosität als Folge der Delamination der Teilchen und der Bildung von Bänderstrukturen über Ca^{2+} -Brücken (Lagaly 1993). Aus mikrostrukturellen Untersuchungen mittels ESEM-FEG geht hervor, dass sich die Tonmineralpartikel um die Glaspartikel herum ausrichten (Abbildung 6-14, re), was als Folge der in diesem Bereich erhöhten Natriumionenkonzentration angesehen wird. Somit wäre die gerichtete Anordnung der Tonminerale eine Folge des Kationenaustausches.

Tabelle 6-4: Von Ton A austauschbare Ionen i. V. zu den maximal in Wasser löslichen, eintauschbaren Ionen für die in Abbildung 6-13 dargestellten Suspensionen von Ton A unter Variation der Menge G2 (errechnet aus der KAK des Tons und den wasserlöslichen Ionen der Ausgangsstoffe)

Probe	austauschbare Ionen [mmol]			maximal in H ₂ O gelöste, eintauschbare Ionen [mmol]	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	gesamt	Na ⁺	Ca ²⁺
Ton A	3	3	6	-	-
A + 10% G2	12,2	12,2	24,3	9,4	12,6
A + 20% G2	10,8	10,8	21,6	16,5	14,4
A + 30% G2	9,5	9,5	18,9	23,5	16,3
A + 40% G2	8,1	8,1	16,2	30,5	18,2
A + 50% G2	6,8	6,8	13,5	37,5	20,1

Im Gegensatz zu Suspensionen mit alkalihaltigem Glas ist für Borosilicatglas-Suspensionen bei keinem Mischungsverhältnis im Ton A ein erneutes Ansteifen feststellbar (Abbildung 6-15). Die Absenkung des Drehmoments korreliert mit der Abnahme der inneren Oberfläche infolge der zugegebenen Glasmehlmenge. Ab 40 M.-% G3-3 ist rechnerisch ein Kationenaustausch der infolge Glasmehlzugabe eingebrachten, gelösten Magnesiumionen gegen die austauschbaren Calciumionen des Tons möglich (Tabelle 6-5). Soweit ein solcher Austausch stattfindet, ist dies am Fließverhalten jedoch nicht ablesbar.

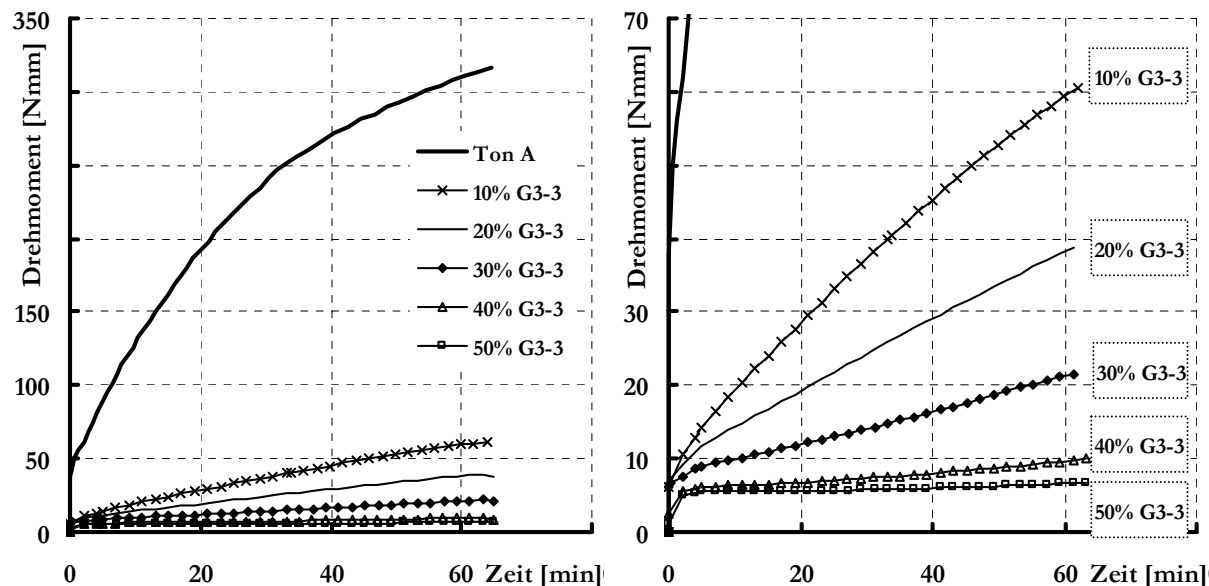


Abbildung 6-15: Fließverhalten von Glasmehlsuspensionen von Ton A unter Variation der Glasmehlmenge (Borosilicatglas; Wassergehalt der Suspension 115 M.-%; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

Tabelle 6-5: Von Ton A austauschbare Ionen i. V. zu den maximal in Wasser löslichen, eintauschbaren Ionen für die in Abbildung 6-15 dargestellten Suspensionen von Ton A unter Variation der Menge G3-3 (errechnet aus der KAK des Tons und den wasserlöslichen Ionen der Ausgangsstoffe)

Probe	austauschbare Ionen [mmol]			maximal in H ₂ O gelöste, eintauschbare Ionen [mmol]	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	gesamt	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ton A	3	3	6	-	-
A + 10% G3-3	12,2	12,2	24,3	13,1	12,3
A + 20% G3-3	10,8	10,8	21,6	18,8	13,8
A + 30% G3-3	9,5	9,5	18,9	24,5	15,4
A + 40% G3-3	8,1	8,1	16,2	30,2	16,9
A + 50% G3-3	6,8	6,8	13,5	35,9	18,5

Das Fließverhalten der Glasmehlsuspensionen von Ton D ist für die Zugabe von alkalihaltigem Glas (G4) in Abbildung 6-16 und für die Zugabe von alkalifreiem Glas (G3-3) in Abbildung 6-17 dargestellt. Für den Zusatz von alkalihaltigem Glasmehl ist eine signifikante Abhängigkeit des Fließverhaltens von der Zugabemenge des Glasmehls erkennbar. Zugabemengen bis 5 M.-% G4 führen zu verringerten Drehmomenten. Dies wird vordergründig auf die Optimierung des Körnungsbandes infolge des im Vergleich zum Ton feineren Glasmehls zurückgeführt. Eine weitere Erhöhung der Zugabemenge an G4 führt zum erneuten Ansteifen der Suspensionen. Im Folgenden werden mögliche Ursachen dafür diskutiert.

Ab einer Zugabemenge von 20 M.-% G4 sind rechnerisch ausreichend Natriumionen für einen Kationenaustausch in den Suspensionen vorhanden. Bei der Bewertung der KAK muss berücksichtigt werden, dass sich diese anteilig aus gelösten Carbonaten des Tons ergeben kann, d. h. die tatsächliche KAK des Tons D liegt möglicherweise unter dem ermittelten Wert von 10 meq / 100 g. Zusätzlich ist die Menge der zum Kationenaustausch fähigen Tonminerale im Vergleich zu den nicht am Austausch beteiligten Mineralen (Quarz, Felspäte, Carbonate) gering, sodass der in Abbildung 6-16 dargestellte Einfluss des Glasmehls nicht allein auf Kationenaustauschvorgänge zurückgeführt werden kann. Weiterhin sind in Ton D keine quellfähigen Tonminerale vorhanden, die infolge Natriumionen zum Ansteifen aufgrund der Delamination führen könnten. Für die überwiegend vorhandenen Tonminerale Illit und Kaolinit beschreiben gegenwärtige Modelle eine Verflüssigung infolge Natriumionen (Lagaly 1993). Daher wird gefolgert, dass der Einfluss eines Kationenaustauschs, sofern dieser stattfindet, auf das Fließverhalten des Tons D vernachlässigbar ist.

Vielmehr lässt sich das starke Ansteifen der Suspensionen bei steigender Glasmehlmenge, welches unmittelbar mit der Zunahme thixotropen Fließverhaltens verbunden ist, mit der in diesem Kapitel im Abschnitt „*Beeinflussung des Anmachwasserbedarfs*“ beschriebenen Kieselgelbildung erklären. Dabei werden durch das Kieselgel große Wassermengen eingelagert, was im Ansteifen der Suspension resultiert. Eine Beanspruchung der Suspension führt dazu, dass das im Gel eingelagerte Wasser frei wird und beim Scheren zusätzliche Gleitebenen bereitstellt. Die Folge ist thixotropes Fließverhalten. Die Möglichkeit, dass die Ursache der erhöhten Wasseradsorption vordergründig in der Zunahme der äußeren Oberfläche infolge der Glasmehlzugabe liegt, kann dadurch ausgeschlossen werden, dass die Zugabe von Gesteinsmehlen mit ähnlichen äußeren Oberflächen wie das betrachtete Glasmehl zur Verflüssigung des Tons ohne thixotropes Fließverhalten führte.

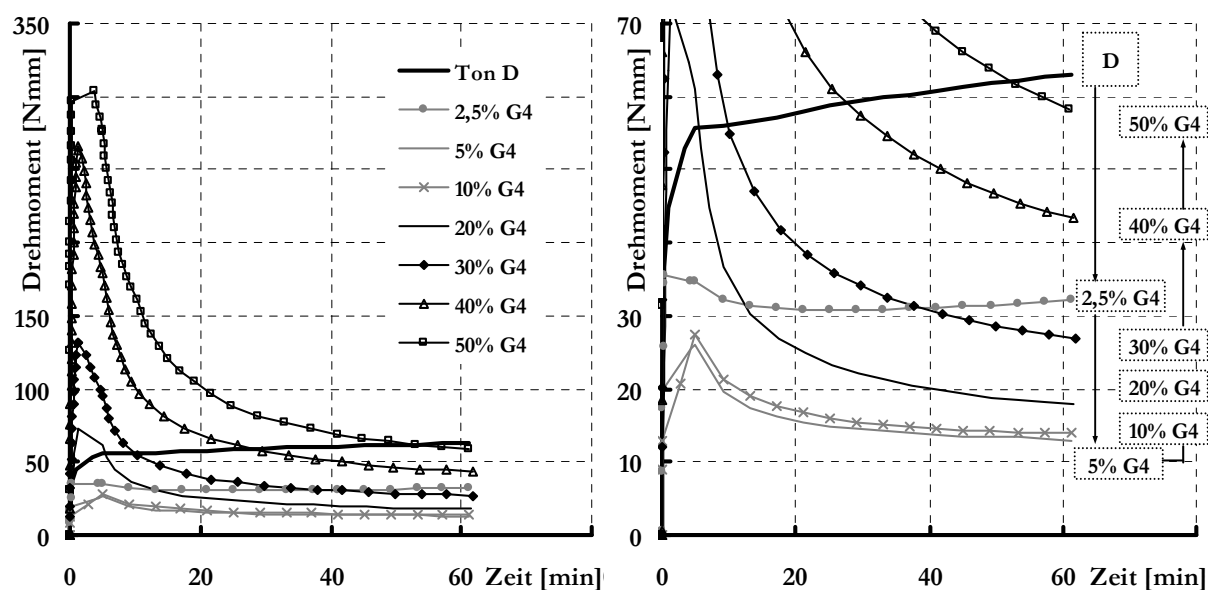


Abbildung 6-16: Fließverhalten von Glasmehlsuspensionen von Ton D unter Variation der Glasmehlmenge (AES-Glas; Wassergehalt der Suspension 55 M.-%; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

Tabelle 6-6: Vom Ton D austauschbare Ionen i. V. zu den maximal in Wasser löslichen, eintauschbaren Ionen für die in Abbildung 6-16 dargestellten Suspensionen des Tons D unter Variation der Menge G4 (errechnet aus der KAK des Tons und den wasserlöslichen Ionen der Ausgangsstoffe)

Probe	austauschbare Ionen [mmol]			maximal in H ₂ O gelöste, eintauschbare Ionen [mmol]	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	gesamt	Na ⁺	Ca ²⁺
Ton D	4,5	0,5	5	-	-
D + 2,5% G4	27,8	3,1	30,9	17,0	84,6
D + 5% G4	27,1	3,0	30,1	31,9	84,2
D + 10% G4	25,6	2,8	28,5	61,8	83,4
D + 20% G4	22,8	2,5	25,3	121,5	81,7
D + 30% G4	19,9	2,2	22,2	181,3	80,1
D + 40% G4	17,1	1,9	19,0	241,0	78,4
D + 50% G4	14,2	1,6	15,8	300,8	76,8

Das zum Teil widersprüchliche Fließverhalten der Borosilicatglas-Suspensionen konnte nicht abschließend geklärt werden. Das Fließverhalten unter Erhöhung der Zugabemenge an G3-3 im Ton A korreliert mit der Abnahme der BET-Oberfläche. Ein Ansteifen bei erhöhten Zugabemengen G3-3 wurde nicht festgestellt (Abbildung 6-15). Im Ton D führt der Zusatz von G3-3 bei sehr geringen Anteilen (2,5 M.-% und 5 M.-%) zur Erhöhung der Fließfähigkeit bzw. bei einer sehr hohen Zugabemenge von 50 M.-% zum Ansteifen der Suspension bei gleichzeitig leichtem thixotropen Fließverhalten. Suspensionen mit mittleren Zugabemengen (10 M.-% bis 40 M.-%) lassen keine einheitliche Tendenz erkennen (Abbildung 6-17). Die Beteiligung von Kationenaustauschvorgängen ist ausgeschlossen (Tabelle 6-7).

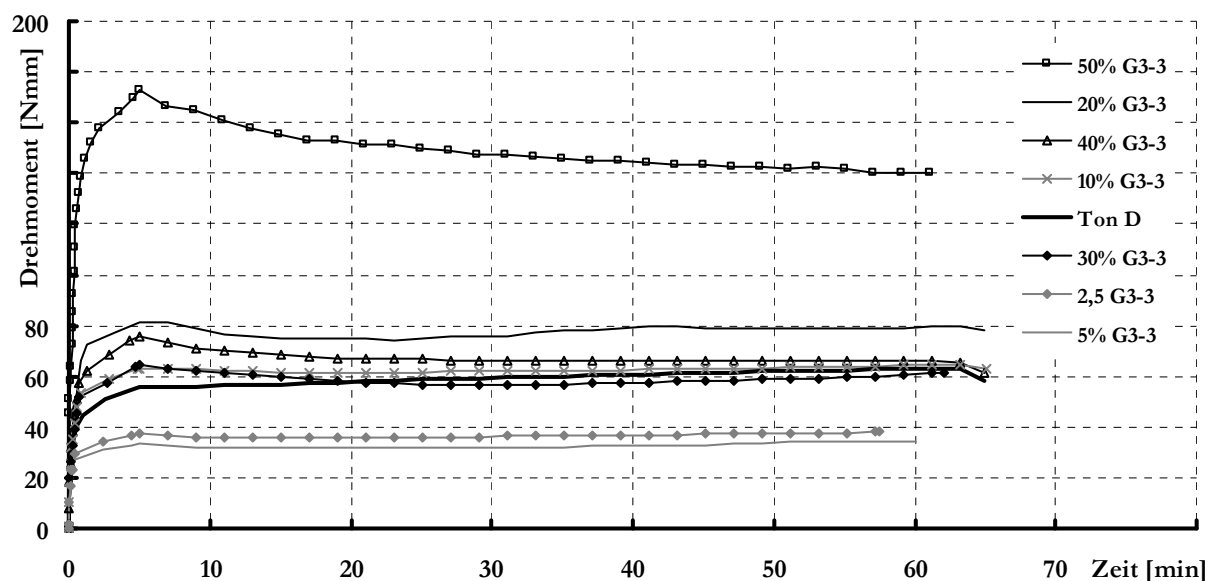


Abbildung 6-17: Fließverhalten von Glasmehlsuspensionen von Ton D unter Variation der Glasmehlmenge (Borosilicatglas; Wassergehalt der Suspension 55 M.-%; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

Unter der Annahme, dass die Lösung der Glasmehle zur Kieselgelbildung führt, müsste dies auch bei Zusatz von Borosilicatglas stattfinden. Dafür sprechen das thixotrope Fließverhalten der Suspension bei Zugabe von 50 M.-% G3-3 zum Ton D, die beobachtete Gelbildung nach dem Zusatz von Salzsäure zum Glas (s. a. dieses Kapitel, Abschnitt „Beeinflussung des Anmachwasserbedarfs“) sowie die pH-Wert-Erhöhung infolge der Feinaufmahlung des Borosilicatglases (s. a. Tabelle 6-2).

Unter diesen Voraussetzungen müsste eine Kieselgelbildung auch bei Zusatz von G3-3 zum Ton A ablaufen, was am Fließverhalten der Suspensionen jedoch nicht ablesbar ist. Weiterhin wurde nach dem Zusatz von Salzsäure zum Glas kein Magnesiumchlorid durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Zudem ist die Erhöhung des Anmachwasserbedarfs G3-3-Zugabe geringer als die Zugabe des ähnlich feinen G4.

Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass das Borosilicatglas in fein aufbereiteter Form zwar zur Kieselgelbildung in der Lage ist, die gebildeten Mengen jedoch deutlich unter denen der alkalihaltigen Gläser liegen müssen. In Tonen mit hohen inneren Oberflächen (Ton A) führt das dazu, dass infolge Glasmehlzugabe eine Kieselgelbildung zwar stattfindet, der resultierende Wasserbedarf, jedoch maßgeblich durch die Verringerung der inneren Oberfläche bestimmt wird. Ein Einfluss auf das Fließverhalten ist in diesem Fall nicht feststellbar.

Tabelle 6-7: Vom Ton D austauschbare Ionen i. V. zu den maximal in Wasser löslichen, eintauschbaren Ionen für die in Abbildung 6-17 dargestellten Suspensionen des Tons D unter Variation der Menge G3-3 (errechnet aus der KAK des Tons und den wasserlöslichen Ionen der Ausgangsstoffe)

Probe	austauschbare Ionen [mmol]			maximal in H ₂ O gelöste, eintauschbare Ionen [mmol]	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	gesamt	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ton D	4,5	0,5	5	-	-
D + 2,5% G3-3	27,8	3,1	30,9	14,5	83,8
D + 5% G3-3	27,1	3,0	30,1	16,5	82,6
D + 10% G3-3	25,6	2,8	28,5	20,4	80,2
D + 20% G3-3	22,8	2,5	25,3	28,2	75,4
D + 30% G3-3	19,9	2,2	22,2	36,0	70,6
D + 40% G3-3	17,1	1,9	19,0	43,8	65,8
D + 50% G3-3	14,2	1,6	15,8	51,6	61,0

6.2.4 Verformungsverhalten und Strukturcharakter von keramischen Massen

Weil das rheologische Verhalten unter anderem stark von der Feststoffkonzentration der Probe abhängig ist, lassen sich die an Suspensionen gewonnenen Ergebnisse nicht direkt auf bildsame Massen übertragen. Aus diesem Grund wurde das Verformungsverhalten ausgewählter Massen mittels Oszillationsrheometrie untersucht. Dieses Verfahren ermöglicht zusätzlich Aussagen zum Strukturcharakter der Proben. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6-18 bis 6-20 dargestellt.

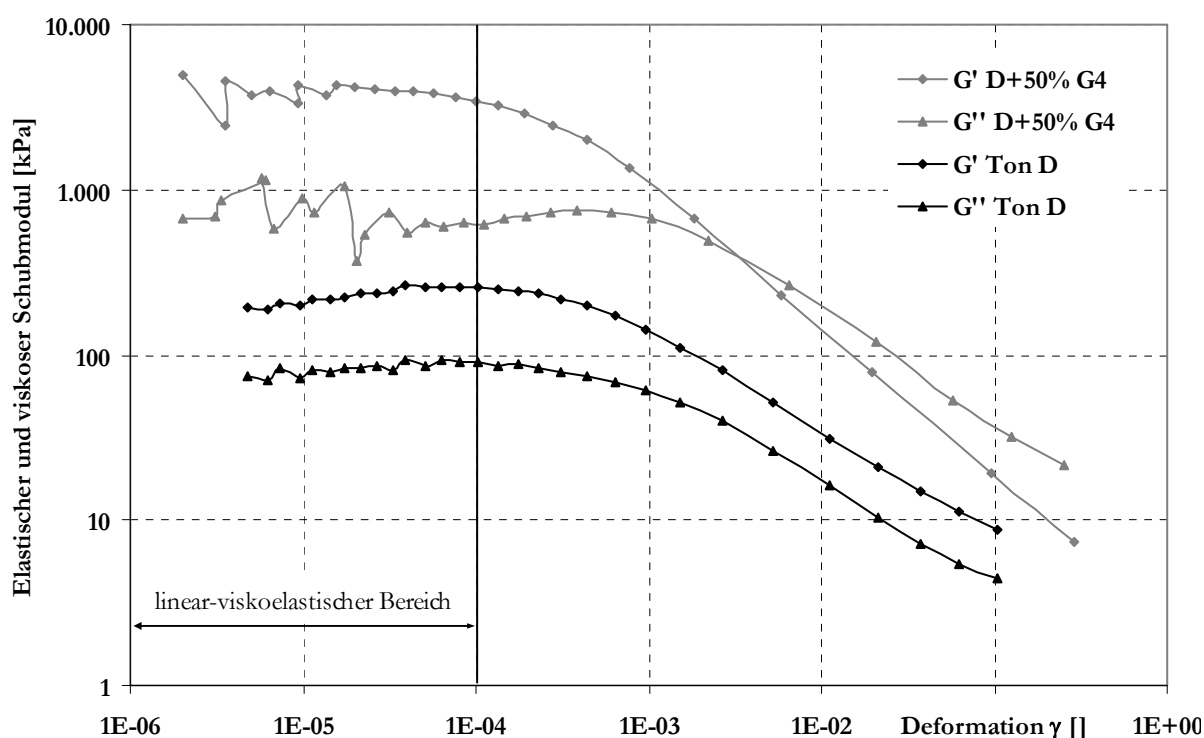


Abbildung 6-18: Einfluss der Glasmehlzugabe auf das Verformungsverhalten bildsamer Massen des Tons D (Wassergehalt 33 M.-%; Amplitudentests: Deformationsvorgabe, Schergeschwindigkeit 1 Hz, T = 20 °C)

Durch Oszillationsversuche ist es möglich, die Anteile viskoelastischen Verformungsverhaltens, d. h. den elastischen Schubmodul G' und den viskosen Schubmodul G'' , zu bestimmen. Dabei bezeichnen G' die während des Scherprozesses in der Probe gespeicherte Deformationsenergie (Speichermodul) und G'' die während des Scherprozesses in der Probe verbrauchte Deformationsenergie (Verlustmodul). Der Quotient der verlorenen und der gespeicherten Deformationsenergie $\tan \delta$ (Verlust- oder Dämpfungsfaktor) und analog dazu der Phasenverschiebungswinkel δ dienen als Maß zur Beurteilung des Strukturcharakters der Probe.

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (13)$$

Daraus ergibt sich bei überwiegend flüssigem Charakter der Probe ($G'' > G'$) $\tan \delta > 1$ d. h. $\delta > 45^\circ$ sowie bei überwiegend festem Charakter der Probe ($G'' < G'$) $\tan \delta < 1$ d. h. $\delta < 45^\circ$ (Mezger 2006).

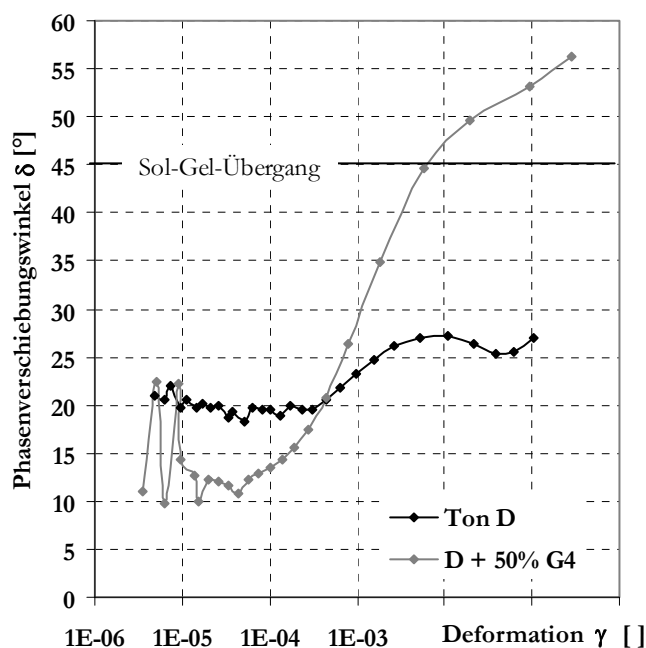


Abbildung 6-19 : Phasenverschiebungswinkel

Die Bewertung des Strukturcharakters einer Probe erfolgt üblicherweise innerhalb des linear-viskoelastischen (LVE-) Bereichs. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass beide Funktionen (G' (γ) und G'' (γ)) einen konstanten Plateauwert aufweisen (Abbildung 6-18). Aufgrund der im LVE-Bereich geringen Amplituden, erfährt die Struktur keine signifikante Änderung. Dies entspricht im Wesentlichen der Ruhestuktur der Probe.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen geht aus Abbildung 6-18 hervor, dass die Deformationen im linear-viskoelastischen Bereich sehr klein sind (maximale Deformation $1e^{-4}$).

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass bereits durch geringe Schubspannungen irreversible Veränderungen oder die vollständige Zerstörung der Probenstruktur hervorgerufen werden. Der Zusatz von 50 M.-% G4 führt zur Erhöhung sowohl des viskosen als auch des elastischen Schubmoduls im Vergleich zum Ton ohne Zusatzstoff.

Die Auswertung der Phasenverschiebungswinkel in Abbildung 6-19 zeigt zudem, dass die Probe durch den Zusatz des Glasmehls deutlich elastischer reagiert als der Ton D. Daran lässt sich das Ansteifen der Masse infolge Glasmehlzugabe ablesen. Es wird gefolgert, dass die Formstabilität der Glasmehlmasse gegenüber der des Tons D in Ruhe erhöht ist. Dies deckt sich mit den Beobachtungen während der Herstellung der Proben.

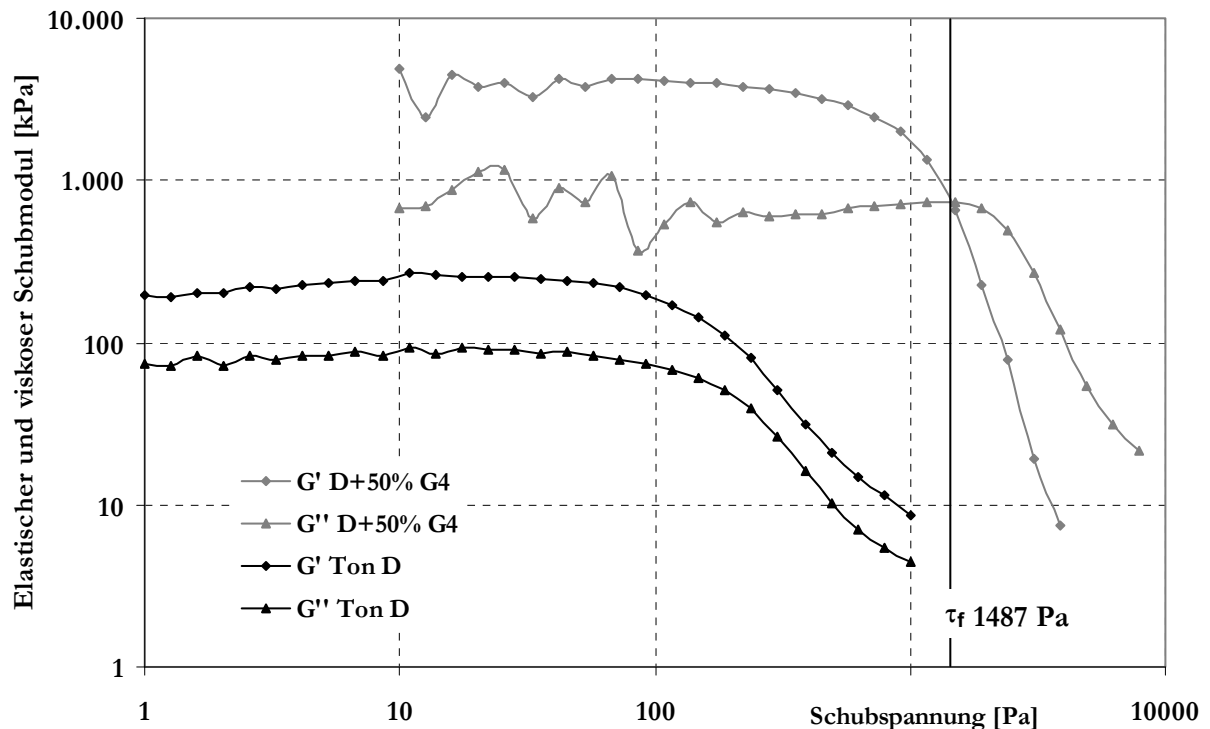


Abbildung 6-20: Einfluss der Glasmehlzugabe auf das Verformungsverhalten bildsamer Massen von Ton D (Wassergehalt 33 M.-%; Amplitudentests: Deformationsvorgabe, Schergeschwindigkeit 1 Hz, $T = 20^\circ\text{C}$) – Darstellung der Messkurven über der Schubspannung zur Ermittlung der Fließgrenze τ_f

Von wesentlicher Bedeutung für die Verarbeitbarkeit bildsamer keramischer Massen ist deren Verhalten unter (verformender) Belastung. Dazu wurde in den vorliegenden Untersuchungen das Verformungsverhalten der Proben außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs betrachtet. Aus Abbildung 6-20 geht hervor, dass die bildsame Masse von Ton D während des gesamten Versuchszeitraums Feststoffcharakter aufweist, da sich die Kurven von Speicher- und Verlustmodul an keinem Punkt schneiden. Demgegenüber besitzt die Glasmehlmasse ab einer Belastung von $> 1487\text{ Pa}$ (Schnittpunkt von G' und G'') überwiegend Flüssigkeitscharakter, weil dann die viskosen Verformungsanteile in der Probe dominieren. Das bedeutet, dass die Probe ab einer bestimmten Belastung, der Fließgrenze (τ_f), zu fließen beginnt. Auch dies deckt sich mit den Beobachtungen während der Herstellung der Proben. Inwieweit Kationenaustauschvorgänge und chemische Prozesse am veränderten Verformungsverhalten infolge Glasmehlzugabe beteiligt sind, wird im Abschnitt *Einflüsse infolge Kationenaustausch und chemische Prozesse* diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mittels Oszillationsrheometrie das Verformungsverhalten bildsamer keramischer Massen unter Zusatzstoffeinfluss reproduzierbar beurteilt werden kann. Dies ist eine Grundvoraussetzung zur gezielten Einstellung rheologischer Eigenschaften und stellt die Basis für eine Quantifizierung stofflicher Zusammenhänge dar. Es sind Aussagen zur Ruhestruktur und zum Verhalten unter dynamischer Beanspruchung über einen weiten Konsistenzbereich der Proben möglich. Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Fließgrenze des Materials zu. Weiterhin kann das zeitabhängige Verformungsverhalten bestimmt werden, was mit konventionellen Methoden nicht möglich ist. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Prozessstabilität solcher Massen ziehen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, inwieweit durch Zusatzstoffe in keramischen Massen inhomogenes Verformungsverhalten auftritt und ob sich die Probenstruktur nach Entlastung vollständig erholt. Dies erfordert weitere Untersuchungen.

6.2.5 Einflüsse infolge Kationenaustausch und chemischer Prozesse

Für Ton A wird angenommen, dass sich infolge der Belegung mit zweiwertigen Kationen sowie des leicht sauren pH-Wertes voluminöse Gerüststrukturen der Tonminerale ausbilden (Jasmund & Lagaly 1993). Die Ionenbelegung wird damit begründet, dass bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (s. a. Kapitel 5.1.8) hauptsächlich Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen als austauschbare Kationen nachgewiesen wurden. Da dieser Ton überwiegend aus Kaolinit und quellfähigen Tonmineralen zusammengesetzt ist und magernde Bestandteile (Quarz, Feldspäte) in lediglich geringen Anteilen vorhanden sind, stellen die beschriebenen Gerüststrukturen die wesentliche Ursache für den hohen Wasseranspruch dieses Tons dar. Weiterhin wurde für den Ton A eine KAK von 12 meq / 100 g gemessen, die sich aus 6 meq / 100 g (Ca^{2+}) und 6 meq / 100 g (Mg^{2+}) zusammensetzt. Das bedeutet, dass je 100 g Ton 3 mmol Ca^{2+} - und 3 mmol Mg^{2+} -Ionen ausgetauscht werden können. In einer plastischen Masse, bestehend aus 50 M.-% Ton A und 50 M.-% G4 (je 300 g) müssen insgesamt 9 mmol Ca^{2+} und 9 mmol Mg^{2+} ausgetauscht werden, was 36 mmol Natriumionen entspricht. Ausgehend von der Analyse der wasserlöslichen Ionen stellt das Glasmehl G4 maximal 284 mmol/l Na^+ zur Verfügung (maximale Löslichkeit in Wasser). Es wird gefolgert, dass bei vollständiger Lösung der Natriumionen aus dem Glasmehl ein Kationenaustausch im Ton stattfindet. Da der zur maximalen Lösung der Natriumionen erforderliche Wassergehalt nicht bekannt ist, wurden die tatsächlich in der Porenlösung gelösten Ionen bestimmt (s. a. Kapitel 1.1.1).

Tabelle 6-8-: Alkalien- und Erdalkalienkonzentration in der Porenlösung nach 1d Lagerung bei 20 °C (Wassergehalt Versätze A: 45 M.-%, Versätze D: 33 M.-%)

Probe	Na [mmol/l]	K [mmol/l]	Ca [mmol/l]	Mg [mmol/l]	S [mmol/l]
Ton A	2,1	0,9	1,6	3,2	5,6
A + G4	117,9	4,0	0,5	0,8	13,5
A + G3-4	0,5	0,3	1,1	6,4	5,3
Ton D	1,5	0,7	13,7	3,1	13,8
D + G4	173,1	0,6	1,6	0,5	13,8

Die Ergebnisse bestätigen, dass in der betrachteten Masse die Voraussetzungen für einen Kationenaustausch erfüllt sind. Auf der Basis der bereits diskutierten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass im Wesentlichen die quellfähigen Tonminerale am Kationenaustausch beteiligt sind. Das bedeutet, dass der Anteil des Kationenaustauschs an der Gesamtwirkung der Glasmehlzugabe zum Ansteifen der Masse führt. Da jedoch insgesamt bei 50 %-iger Glasmehlzugabe eine Absenkung des Anmachwasserbedarfs bei gleichzeitig erhöhter Scherfestigkeit festgestellt wurde, ist davon auszugehen, dass die maßgebende Wirkung des Glasmehls in der Absenkung der inneren Oberfläche, der Erhöhung des pH-Wertes und infolgedessen im Zusammenbruch der Gerüststrukturen zu dichter gepackten Sedimenten liegt.

Für Ton D wurde eine KAK von 10 meq / 100 g bestimmt, die sich aus 9 meq / 100 g (Ca^{2+}) und 1 meq / 100 g (Mg^{2+}) zusammensetzt. Als Tonminerale sind illitische Wechsellagerungstonminerale und Kaolinit vorhanden. Gleichzeitig enthält dieser Ton jedoch vergleichsweise hohe

Anteile an Mineralen, die nicht am Kationenaustausch beteiligt sind (Quarz, Feldspäte, Carbonate) und somit den Gesamtwert der KAK senken. Das bedeutet, dass lediglich etwa 35 % der Tonbestandteile zum Kationenaustausch in der Lage sind. Da bezogen auf die Probe (50 M.-% Ton + 50 M.-% G4, je 300 g) mindestens 30 meq Natriumionen ($= 30 \text{ mmol Na}^+$) für einen vollständigen Kationenaustausch eingebracht werden müssen, sind mit 284 mmol/l Na^+ infolge Glasmehlzugabe auch in Ton D theoretisch die Voraussetzungen für einen Kationenaustausch erfüllt. Die Analyse der nach einem Tag in der Porenlösung gelösten Ionen (Tabelle 6-8) bestätigt, dass dafür mit $173,1 \text{ mmol/l}$ ausreichend Natriumionen in der Porenlösung vorhanden sind. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse wird das Ansteifen der Masse bzw. die Erhöhung des Anmachwasserbedarfs infolge Glasmehlzugabe folgendermaßen begründet:

Sowohl für Kaolinit als auch für Illit (Haupttonminerale von Ton D) ist bekannt, dass die Belegung mit Natriumionen in der Verflüssigung der Masse bzw. der Verminderung des Anmachwasserbedarfs resultiert (siehe vorheriger Abschnitt). Deshalb wird angenommen, dass trotz der Gegenwart von Magerungsbestandteilen die Packungsdichte erhöht werden müsste, wenn auch in geringerem Maß als bei Abwesenheit grober Partikel. Da sich der Anmachwassergehalt dennoch erhöht, wird gefolgert, dass die Ursache dafür in der beschriebenen Polykieselsäurekondensation (s. a. dieses Kapitel, Abschnitt „*Beeinflussung des Anmachwassergehaltes*“) begründet sein muss.

Um zu untersuchen, inwieweit Kationenaustauschvorgänge infolge der Zugabe alkalihaltigen Glases ablaufen, wurde Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten angewandt. Texturpräparate haben gegenüber Pulverpräparaten den Vorteil, dass sie infolge der oberflächenparallelen Ausrichtung der plättchenförmigen Tonminerale zur Verstärkung der (001)-Basisreflexe der Tonminerale führen (Jasmund & Lagaly 1993, Środoń 2006). Als Folge der beim Kationenaustausch veränderten Basisflächenabstände (d-Werte) ist ein Kationenaustausch durch eine Peakverschiebung entlang der 2-Theta-Achse nachweisbar. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-21 dargestellt.

Aus den Röntgenspektren geht hervor, dass bei allen Tonen infolge der Zugabe alkalihaltigen Glasmehls die Röntgenreflexe im Bereich der Tonminerale verstärkt werden, während alkalifreies Glasmehl keinen Einfluss erkennen lässt.

In Ton C2, der ohne Glasmehl einen deutlichen Reflex bei 6° 2-Theta aufweist, erfolgt infolge Glasmehlzugabe eine Peakverschiebung zu etwa 7° 2-Theta. Für Vermiculit, der in Ton C2 nachgewiesen wurde, liegt der Hauptreflex bei $6,17^\circ$ 2-Theta, was einem Schichtabstand von $14,3 \text{ \AA}$ entspricht. Es ist bekannt, dass Vermiculit durch Umsetzung mit Kaliumchlorid auf einen Schichtabstand von $10,2$ bis 11 \AA kontrahiert (Lagaly & Köster 1993), was 2-Theta-Winkeln von $8,03^\circ$ bis $8,66^\circ$ entspricht. Nach der DLVO-Theorie tritt zudem eine Kontraktion des Schichtabstandes auf etwa 10 \AA dann ein, wenn bei Elektrolytzugabe die kritische Koagulationskonzentration überschritten wird (Lagaly & Köster 1993).

Ob die Peakverschiebung im Röntgenspektrum von Ton C2 tatsächlich auf die Anlagerung von Natriumionen an die Tonoberfläche zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Dazu sind weiterführende Untersuchungen zur Tonmineralanalyse notwendig. Grundvoraussetzung dafür ist die Herstellung idealer Texturpräparate (s. a. Moore & Reynolds 1989, Lagaly & Köster 1993, Rügner 2000).

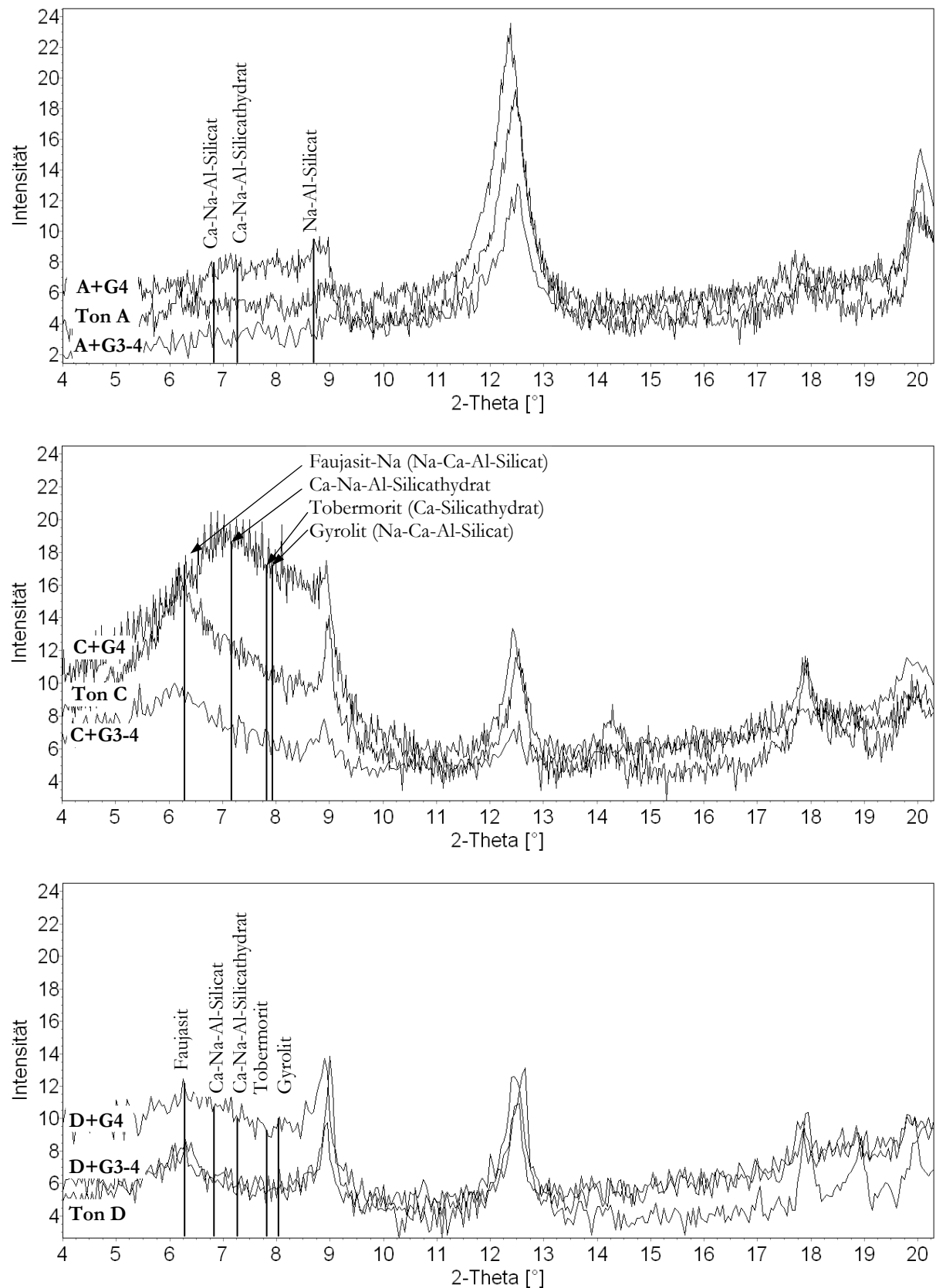


Abbildung 6-21: Röntgendiffraktogramme der Tone A (oben), C2 (Mitte) und D (unten) jeweils ohne bzw. mit alkalihaltigem (G4) und alkalifreiem (G3-4) Glasmehl (Mischungsverhältnisse 1:1; Texturpräparate nach 7 Tagen Lagerung bei 20 °C)

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass in allen Tonen infolge der Zugabe alkalihaltigen Glasmehls erhöhte Röntgenreflexe bis etwa $9^\circ 2\text{-Theta}$ anzutreffen sind. Dabei handelt es sich nicht um scharf ausgebildete Einzelpeaks, sondern um einen breiten Reflex-Bereich, der auch in Proben auftritt, deren Tone lediglich geringe Anteile austauschfähiger Tonminerale besitzen (Ton D). Weil in diesem Reflex-Bereich vorwiegend Na-Ca-(Mg-)Alumosilicate / -silicathydrate und Ca-Silicate / -silicathydrate detektiert wurden, ist nicht auszuschließen, dass infolge der veränderten Ionenkonzentration und des erhöhten pH-Wertes der Porenlösung semikristalline Phasenneubildungen entstanden sind.

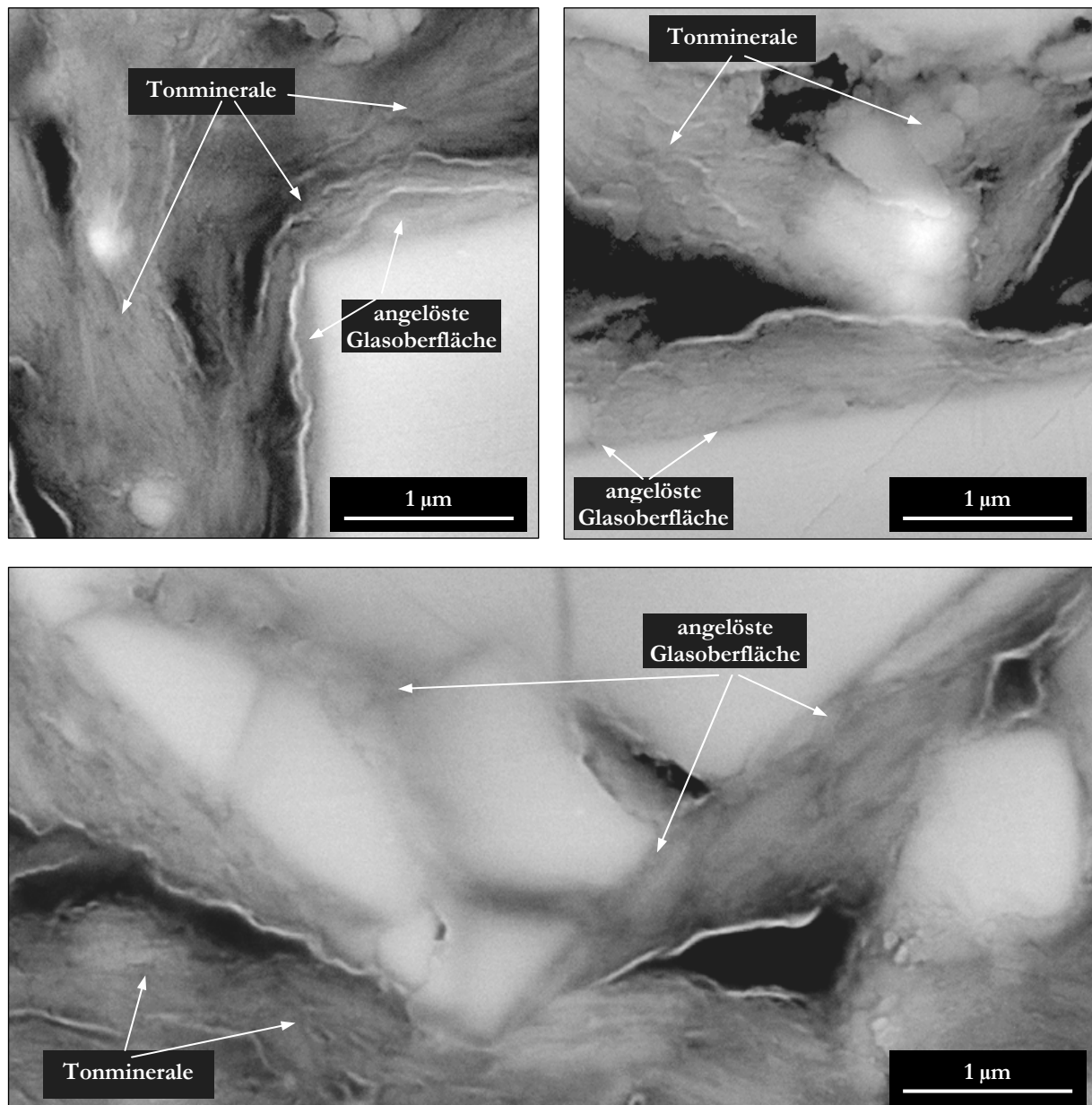


Abbildung 6-22: Mikrostrukturelle Gefügeausbildung infolge von interpartikulären Wechselwirkungen zwischen Tonmineral- und Glasoberflächen (A+G4, 1:1, Wassergehalt 45 M.-%; nach 5d; ESEM-FEG, Hochvakuum-Modus, BSE, 15 kV)

Durch mikrostrukturelle Untersuchungen mittels ESEM-FEG konnten ebenfalls keine eindeutigen Phasenneubildungen detektiert werden, jedoch bestätigen diese, dass Wechselwirkungen zwischen Ton- und Glasoberflächen stattfinden. Die Glaspartikel weisen bereits nach fünf Tagen Lagerungsdauer der Masse keine klaren Korngrenzen mehr auf, sondern erscheinen angelöst. Gleichzeitig ordnen sich die Tonmineralpartikel gerichtet um die angelöste Glasoberfläche an (Abbildung 6-22). Durch EDX-Analysen wurde zudem nachgewiesen, dass die Natriumionenkonzentration der Tonmatrix in der Nähe der Glaspartikel erhöht ist (Anlage 2-13). Dass dies eine Folge der fortschreitenden Glasauflösung im alkalischen Milieu des Tons ist, bestätigen mikrostrukturelle Untersuchungen im ESEM-FEG (Abbildung 6-23) und die Analyse der Porenlösung nach vier Wochen Lagerungsdauer (Tabelle 6-9). Neben einer signifikanten Erhöhung der Na-Konzentration wurde eine hohe Abnahme der Ca-Konzentration festgestellt. Diese dürfte infolge der Mischungszusammensetzung (50 %iger Ersatz des carbonatreichen Tons) auf lediglich etwa 7 mmol/l absinken. Das bedeutet, dass entweder infolge veränderter chemischer Gleichgewichte weniger Ca gelöst oder neue Ca-Phasen gebildet werden.

Tabelle 6-9: Ionenkonzentration und pH-Wert der Porenlösungen des Tons D ohne und mit 50 M.-% alkalihaltigem Glasmehl G4 nach 1 d und 30 d

Probe	Na [mmol/l]	K [mmol/l]	Ca [mmol/l]	Mg [mmol/l]	S [mmol/l]	pH-Wert
Ton D	1,5	0,7	13,7	3,1	13,8	8,0
D + 50% G4 (1d)	173,1	0,6	1,6	0,5	13,8	
D + 50% G4 (30 d)	469,8	2,6	2,0	0,2	30,4	11,2

Weiterhin werden nach vier Wochen Lagerungsdauer verstärkt gerissene Glaspartikel im ESEM-FEG abgebildet. Das Auftreten von Lösungserscheinungen in Rissen der Glaspartikel bestätigt dabei die Wirkung chemischer Prozesse, weil in Rissen eine Beanspruchung durch mechanische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden kann. Es ist bekannt, dass im alkalischen Milieu das Glasnetzwerk soweit angegriffen wird, dass sowohl leicht lösliche Netzwerkandler (Na, K, Ca, Mg) als auch Netzwurkbildner (Si, P, B) freigesetzt werden, welche anschließend als lösliche Verbindungen und damit als Reaktionspartner zur Bildung von Calciumsilicaten vorliegen (Volf & Bohuslav 1984, Scholze 1988, Vogel 1992).

Welchen Einfluss die beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Ton und Glasmehlen auf die Trockenbiegefestigkeit ausüben, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

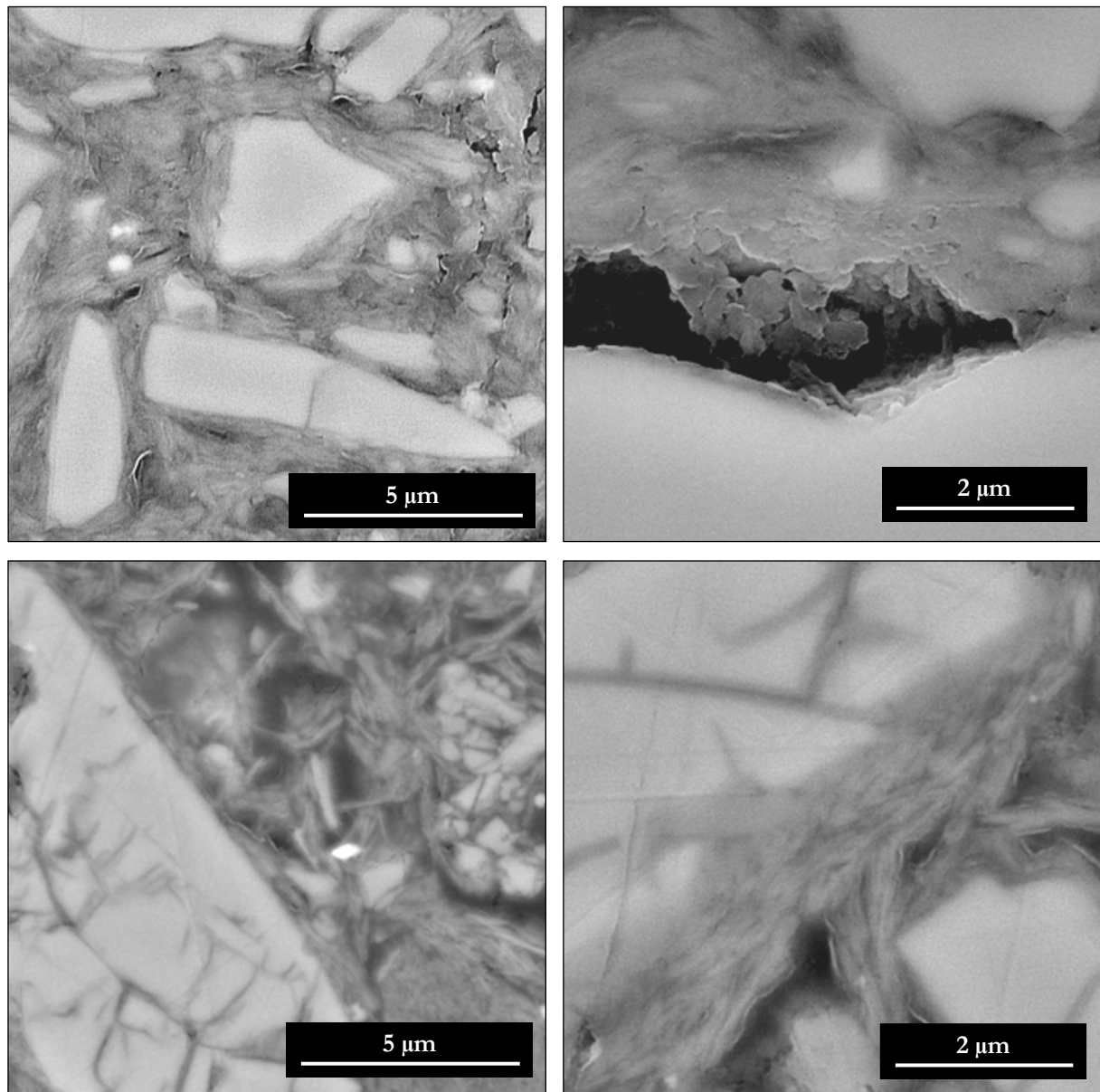


Abbildung 6-23: Glasmehloberflächen und Gefügestruktur nach 5 Tagen (oben) und 30 Tagen (unten) Lagerungsdauer (A+G4, 1:1, Wassergehalt: 45 M.-%; ESEM-FEG, Hochvakuum-Modus, BSE, 15 kV)

6.2.6 Trockenbiegefestigkeit

Der Zusatz von Glasmehlen zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tönen führt zu den in der Abbildung 6-24 sowie in der Anlage 2-12 dargestellten Trockenbiegefestigkeiten.

Die chemische Zusammensetzung der zugesetzten Glasmehle hat einen signifikanten Einfluss auf die Trockenbiegefestigkeit keramischer Massen. Die Trockenbiegefestigkeiten infolge der Zugabe alkalihaltiger Gläser sind grundsätzlich höher als infolge des Zusatzes von alkalifreien Gläsern. Dies ist unabhängig von der Art des Tons und davon, welche Festigkeit der Ton ohne Glasmehl aufweist. Anhand der bisherigen Ergebnisse und der gegenwärtigen Modelle zum chemischen Glasangriff kann gefolgert werden, dass die Borosilicatgläser (G3-1, G3-3 und G3-4) aufgrund ihres hohen Al_2O_3 -Gehaltes langsamer angegriffen werden und infolgedessen vordergründig als Magerungspartikel wirken (Doremus et al. 1983 & 1984, Scholze 1988).

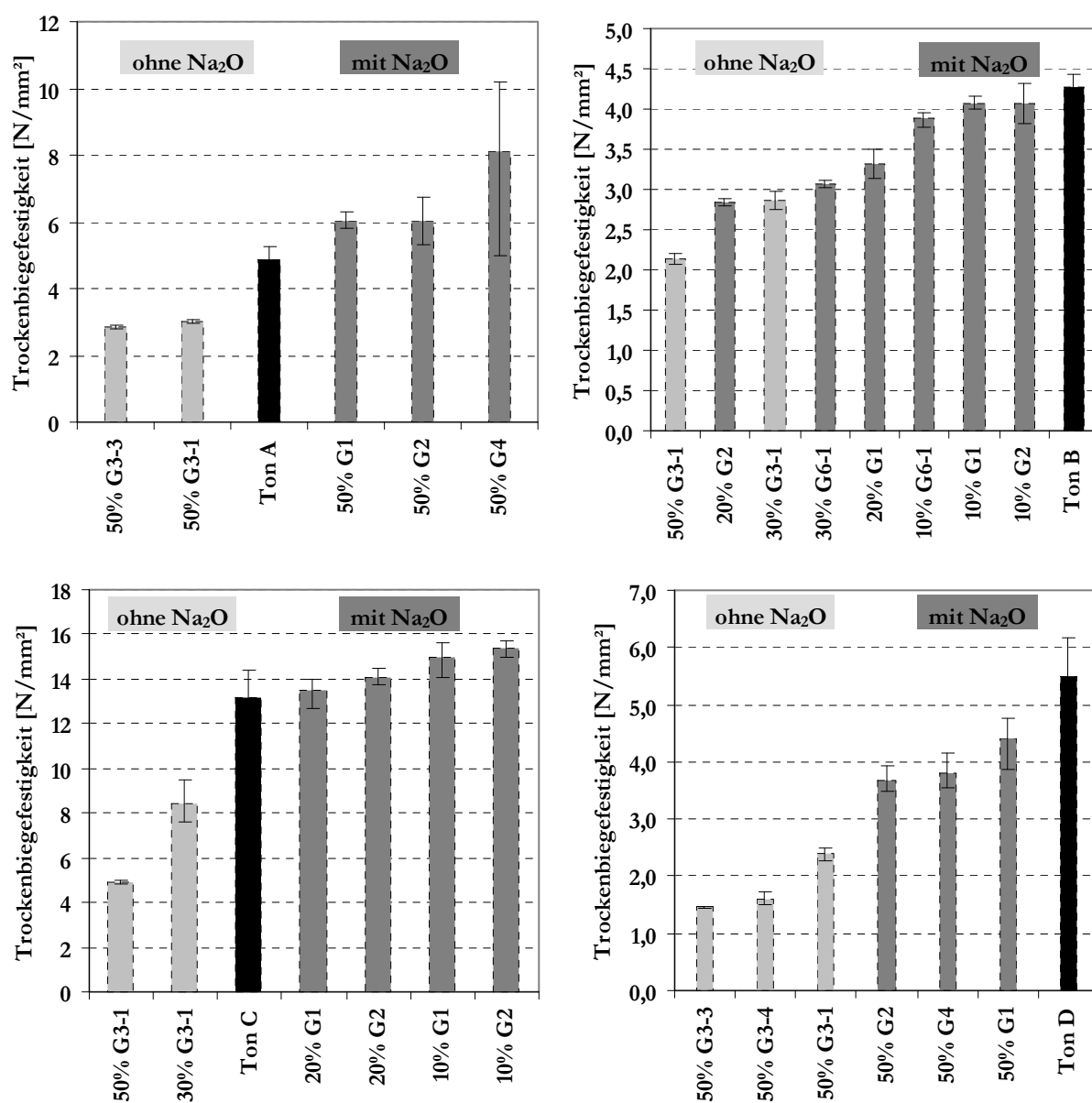


Abbildung 6-24: Trockenbiegefestigkeiten der Tone A bis D unter Zusatz von Glasmehlen (Mittelwerte aus 3 – 5 Einzelwerten) – Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Glasmehle

Weitherin wird gefolgert, dass chemische Vorgänge an der Verfestigung der Na-Glasmehl-Massen im ungebrannten Zustand beteiligt sind. Dies wird im Wesentlichen auf die Bildung von semikristallinen Na-Ca-Al-Silicaten / -hydraten zurückgeführt. Gleichzeitig wird angenommen, dass mit zunehmender Bildung semikristalliner Phasen eine Festigkeitserhöhung verbunden sein müsste. Um dies zu verifizieren, wurde die Zeitabhängigkeit der Festigkeitsentwicklung untersucht (s. a. Kapitel 5.2.9).

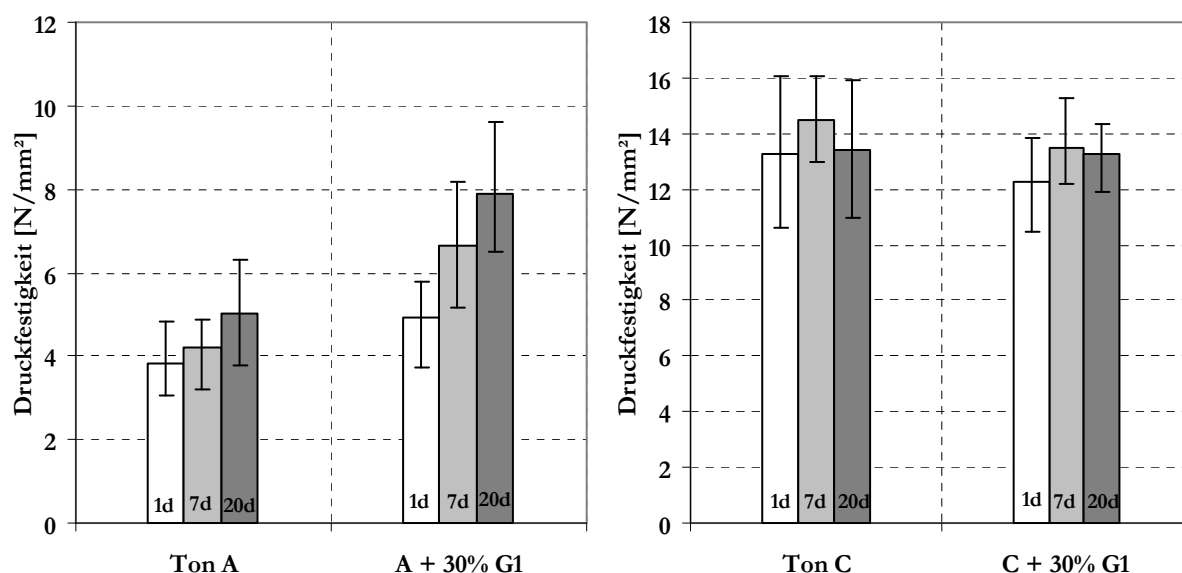


Abbildung 6-25: Entwicklung der Trockenbiegefestigkeiten der Tone A und C jeweils ohne und mit 30 M.-% alkalihaltigen Glases nach 1d, 7 d und 20 d Lagerungsdauer vor der Trocknung

Die Ergebnisse belegen, dass eine mögliche Festigkeitsentwicklung vordergründig vom verwendeten Ton bzw. dessen Mineralbestand abhängig ist. Für Ton A erfolgt infolge Glasmehlzugabe sowohl nach 7 als auch nach 20 Tagen eine Festigkeitserhöhung, was für Ton C nicht bestätigt werden kann (Abbildung 6-25). Die Ursache dafür liegt im Wesentlichen in der Verminderung der Anteile an quellfähigen Dreischichtsilicaten, die in Ton C ohne Glasmehl zu hohen Trockenbiegefestigkeiten führen (Schüller 1993).

6.2.7 Zusammenfassung

Die Wirkung von Glasmehlen in silikatkeramischen Massen auf deren Verarbeitungseigenschaften und Rheologie wird neben granulometrischen Einflüssen wesentlich durch chemische Prozesse bestimmt. Im Wesentlichen wurden die folgenden Ergebnisse gewonnen:

Die eingesetzten Glasmehle sind aufgrund ihres hohen Feinheitsgrades (große spezifische Oberfläche) und der Vorschädigung durch Mahl- und Schleifprozesse sensibel gegenüber chemischem Angriff. Dieser erfolgt bereits durch Wasser und äußert sich in der Lösung leicht löslicher Alkalien und Erdalkalien aus dem Glasnetzwerk sowie der Erhöhung des pH-Wertes. Dies zeigen die Ergebnisse der wasserlöslichen Ionen (s. a. Tabelle 6-2). Im alkalischen Milieu des Tons, dessen pH-Wert durch Glasmehlzugabe erhöht wird, werden im weiteren Verlauf die Si–O–Si-Bindungen des Glases unter Bildung niedermolekularer, löslicher Kieselsäureanionen aufgebrochen. Somit ist zunächst die Bildung von Kieselgel und in Gegenwart entsprechender gelöster Kationen die Bildung von (Na-)-Calciumsilicaten / -hydraten möglich. Diese können in Tonen mit geringen Anteilen an quellfähigen Tonmineralen zur Erhöhung der Trockenbiegefestigkeiten führen (s. a. Abbildung 6-25). Der Zusatz von alkalifreiem Borosilicatglas resultiert, unabhängig vom Feinheitsgrad, in einer vordergründig magernden Wirkung infolge der durch hohe Al_2O_3 -Anteile behinderten Glasauflösung.

Der Ablauf der genannten Mechanismen in den vorliegenden Untersuchungen wird dadurch gestützt, dass:

- die Auflösung des Glases im Ton nachgewiesen wurde (s. a. Abbildung 6-22, Abbildung 6-23 bzw. Tabelle 6-9) und somit die Reaktionspartner (Ca, Si in gelöster Form) zur Bildung von Calciumsilicaten in der Porenlösung bereit gestellt werden,
- die Konzentration der Calciumionen in der Porenlösung infolge Glaszugabe signifikant verringert wird (s. a. Tabelle 6-9),
- erhöhte Reflex-Bereiche infolge Glasmehlzugabe im Bereich der Calciumsilicate (Tobermorit, Gyrolit, Faujasit, Na-Ca-Al-Silicate/-hydrate) auftreten (s. a. Abbildung 6-21),
- die Trockenbiegefestigkeit signifikant von der chemischen Zusammensetzung und vernachlässigbar von der Feinheit der verwendeten Glasmehle abhängt (s. a. Abbildung 6-24).

Mit den gewonnenen Erkenntnissen werden die gegenwärtigen Modelle zum Einsatz von Glasmehlen in keramischen Massen dahingehend erweitert, dass erstmals die rheologischen und Verarbeitungseigenschaften unter Berücksichtigung chemischer Prozesse untersucht wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Auflösung des Glases einen wesentlichen Einfluss auf die Rheologie der Massen und Suspensionen ausübt. Als geeignete Methode zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens bildsamer, keramischer Massen wird die Oszillationsrheometrie vorgeschlagen. Damit lassen sich Materialparameter wie z. B. die Fließgrenze bildsamer keramischer Massen unter Zusatzstoffeinfluss reproduzierbar bestimmen. Dies ist eine Grundvoraussetzung zur gezielten Einstellung rheologischer Eigenschaften und stellt die Basis für eine Quantifizierung stofflicher Zusammenhänge dar. Hierzu sind weitere Versuchsreihen durchzuführen.

Das Kapitel *Scherbeneigenschaften* umfasst alle Untersuchungen nach dem Brand und ist ebenfalls hinsichtlich der Wirkung von Gesteinsmehlen sowie der Wirkung von Glasmehlen unterteilt.

Die Beeinflussung der Scherbeneigenschaften keramischer Massen durch den Zusatz von Gesteins- und Glasmehlen soll im Folgenden exemplarisch an Beispielen diskutiert werden. Die Scherbeneigenschaften aller untersuchten Massen sind den Anlagen 3-1 bis 3-64 dargestellt.

7.1 Beeinflussung der Scherbeneigenschaften durch Gesteinsmehle

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gesteinsmehle variierten im Wesentlichen in der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung sowie der Partikelgrößenverteilung. Es kann angenommen werden, dass sich Gesteinsmehle aufgrund ihrer mineralogischen Zusammensetzung analog zu den Tonen verhalten, weshalb der Mineralphasenbestand einen signifikanten Einfluss auf deren Wirkungsweise ausüben müsste. Im Folgenden sollen relevante Parameter mit Hilfe multipler linearer Regressionen diskutiert werden. In den Anlagen 4-2 bis 4-4 sind die signifikanten Variablen x_i , deren zugehörige Funktionen x'_i , die daraus resultierende Regressionsfunktion $f(x'_i)$ sowie die Regressionskoeffizienten β , getrennt für die Zielgrößen Schwindung, Biegezugfestigkeit und Wasseraufnahme tabellarisch zusammengefasst. Durch Lösen des Gleichungssystems für eine definierte Zusammensetzung und Brenntemperatur lassen sich die jeweiligen Einflüsse x_i für einen definierten Scherben ermitteln.

7.1.1 Schwindung

Die Gesamtschwindung einer Masse nach dem Brand setzt sich aus dem Anteil der Trockenschwindung und dem der Brennschwindung zusammen. Sie gibt an, in welchem Maß die betrachtete Masse infolge Trocknung und Brand eine Volumenänderung erfährt. Dies ist beispielsweise für die Herstellung stranggepresster Erzeugnisse zur Planung der erforderlichen Mundstücksgeometrien von Bedeutung, da an die Erzeugnisse Anforderungen hinsichtlich der Maßgenauigkeit gestellt werden.

Durch die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Gesteinsmehle wurde mit Ausnahme des Diabasmehls S2 im Ton A für alle Massen eine Verminderung der Gesamtschwindung festgestellt. Die Regressionsanalyse belegt, dass für die Wirkung der Gesteinsmehle auf die Gesamtschwindung vordergründig die Änderung der Kaolinit- und Quarzanteile der Masse verantwortlich ist (Anlage 4-2 und Tabelle 7-1), was die gegenwärtigen Modelle bestätigt (Telle 2007a). Daneben senken Chlorit, Glimmerminerale und Carbonate die Schwindung. Das bedeutet, dass diese Minerale nicht an Flüssigphasenreaktionen beteiligt sind, sondern wie Magerungspartikel wirken. Ebenso tragen organische Bestandteile zur Verminderung der Schwindung bei, was mit der Porosierung durch deren Verbrennung erklärt werden kann. Schwindungserhöhend wirken im We-

sentlichen quellfähige Tonminerale und Eisenminerale. Es ist bekannt, dass quellfähige Tonminerale große Mengen Zwischenschicht- und chemisch gebundenes Wasser besitzen, die durch die Trocknung nicht entweichen. Daraus resultiert ein höheres Brennschwindmaß. Die Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses von Eisenmineralen sind bislang widersprüchlich. Nach Schüller (1993 und 2007) führen Eisenminerale in Gegenwart von Flussmitteln dazu, dass deren Wirkung verstärkt wird. Für Eisenminerale allein wird lediglich für eine reduzierende Brennatmosfera eine Flussmittelwirkung beschrieben. Das wird durch die vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt. Vielmehr stimmen die Ergebnisse mit Erkenntnissen von Sadunas et al. (1997) überein, die für den Zusatz von Fe^{2+} -Ionen sowohl einen bei tieferen Temperaturen einsetzenden Sinterbeginn als auch eine größere Sinterintensität festgestellt haben. Sowohl De Gennaro et al. (2003) als auch Wachholz & Hennicke (1989-1991) beschreiben für steigende Gehalte an Fe_2O_3 in zugesetzten Gesteinsmehlen zu keramischen Massen eine deutliche Schmelzpunktabsenkung.

Tabelle 7-1: Einflüsse der signifikanten Variablen x_i auf die Gesamtschwindung (y) infolge Gesteinsmehlzugabe anhand ausgewählter Beispiele

Gesamtschwindung - Einflüsse der signifikanten unabhängigen Variablen $\sum \beta_i x_i$ [%]								
x_i	A + 50% S1-2				B + 25% S2			
	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1045 °C	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1045 °C
Quarz	27,2	-7,173	-7,320	-7,404	25,4	-6,699	-6,819	-6,934
Eisenminerale	0,6	0,341	0,341	0,341	3,8	2,160	2,160	2,160
Carbonate	0,4	-0,007	-0,011	-0,013	8,3	-0,148	-0,218	-0,285
Kaolinit	36,0	-3,312	-3,438	-3,511	6,0	-0,487	-0,506	-0,523
Chlorit	1,1	-0,692	-0,705	-0,712	5,0	-3,450	-3,500	-3,547
Glimmer	4,5	-0,033	-0,023	-0,017	29,3	0,242	0,301	0,358
quellfähige TM	6,5	2,068	2,189	2,259	4,4	1,400	1,472	1,541
organischer Anteil	0	0,000	0,000	0,000	0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,40	2,129	2,254	2,326	0,26	1,412	1,485	1,555
Brenntemperatur	-	1,354	2,158	2,818	-	1,354	2,036	3,012
y_{gemessen} [%]		5,80	6,60	8,60	y_{gemessen}	6,80	6,80	7,60
y_{Reg} [%]		5,56	6,33	6,97	y_{Reg}	6,67	7,30	8,22
x_i	C + 10% S1-1				D + 10% S3			
	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1045 °C
Quarz	30,8	-8,123	-8,268	-8,408	36,4	-9,582	-9,758	-8,932
Eisenminerale	3,6	2,046	2,046	2,046	0,9	0,512	0,512	0,455
Carbonate	1,0	-0,018	-0,026	-0,034	18,1	-0,308	-0,463	-0,020
Kaolinit	13,5	-1,234	-1,276	-1,316	13,5	-1,422	-1,464	-1,067
Chlorit	0,3	-0,190	-0,193	-0,196	0,5	-0,276	-0,281	-0,731
Glimmer	18,3	-0,121	-0,084	-0,049	21,8	-0,599	-0,554	-0,864
quellfähige TM	16,2	5,154	5,419	5,673	0	0,000	0,000	0,000
organischer Anteil	3,1	-3,062	-3,331	-3,589	0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,39	2,091	2,199	2,302	0,56	3,019	3,178	2,850
Brenntemperatur	-	1,354	2,036	3,012	-	1,298	1,969	0,608
y_{gemessen} [%]		9,00	9,00	10,20	y_{gemessen}	3,60	3,60	3,00
y_{Reg} [%]		8,78	9,41	10,33	y_{Reg}	3,53	4,02	3,18

Um den Einfluss von Flussmitteln auf die Wirkung der Eisenminerale zu überprüfen, wurde die Regressionsanalyse zum einen für den alleinigen Einfluss der Eisenminerale, zum anderen für deren kombinierte Wirkung mit den flussmittelführenden Feldspäten vorgenommen. Es wurde festgestellt, dass der Schwindungsanteil der Eisenminerale von 0,40 (Anlage 4-2) auf 0,33 ab-

nimmt. Das bedeutet, dass in Gegenwart der flussmittelführenden Feldspäte die Schwindung infolge der Eisenminerale weniger erhöht wird als ohne Feldspäte. Daher wird angenommen, dass in den vorliegenden Untersuchungen Eisenminerale grundsätzlich eine Flussmittelwirkung zeigen und infolgedessen die Schwindung erhöhen.

Die Ergebnisse lassen erwartungsgemäß einen signifikanten Einfluss der spezifischen äußeren Oberfläche und der Temperatur erkennen. Eine größere spezifische Oberfläche und höhere Brenntemperaturen führen zur Zunahme der Schwindung, weil einerseits mehr Kontaktflächen zwischen den Massepartikeln vorliegen und andererseits eine höhere Energie für den Ablauf von Phasenreaktionen zur Verfügung steht. Die unterschiedlichen Wirkungen der Glimmer sind auf die Art der Glimmerminerale zurückzuführen. Während in den Massen der Tone A, C und D hauptsächlich magernder Muskovit vorliegt, zeichnen sich die Glimmerminerale der Masse B + 25M.-% S2 hauptsächlich durch Illit aus, der infolge seiner Flussmittelwirkung zur Erhöhung der Schwindung beiträgt (Schüller 1993). Mit den vorliegenden Ergebnissen kann erklärt werden, weshalb das Diabasmehl die Erhöhung der Schwindung zur Folge hat.

Tabelle 7-2: Einfluss des Diabasmehles S2 auf die Gesamtschwindung des Tons A

Einflüsse $\sum \beta_i x_i$ [%]		
x_i	950 °C	
	Ton A	A + 50% S2
Quarz	-1,845	-1,662
Eisenminerale	0,568	0,284
Carbonate	0,000	-0,214
Kaolinit	-8,550	-3,663
Chlorit	0,000	-5,745
Glimmer	-0,232	-0,054
quellfähige TM	4,131	4,899
organischer Anteil	0,000	0,000
spez. äußere OF	3,904	2,776
Brenntemperatur	1,342	1,354
y_{gemessen} [%]	8,53	9,20
y_{Reg} [%]	10,20	8,86

Sowohl Ton A als auch das Diabasmehl besitzen sehr geringe Quarzanteile in etwa gleichen Größenordnungen, die das Schwindmaß lediglich geringfügig absenken. Die Anteile an quellfähigen Tonmineralen werden durch das Diabasmehl zusätzlich erhöht. Hinsichtlich der Schwindung stellt die Hauptmagerungskomponente von Ton A der Kaolinit dar, dessen Einfluss infolge des Ersatzes durch Diabasmehl stark vermindert wird. Durch die Überlagerung aller Einflüsse wird die Schwindung erhöht, obwohl die Feinheit der Masse abnimmt. Dabei stellt die Verringerung des Kaolinitanteils den größten Anteil an der Erhöhung der Schwindung dar.

7.1.2 Scherbenfestigkeit

Eine ausreichende Festigkeit zählt zu den Normanforderungen an gebrannte, keramische Erzeugnisse. Dabei wird für Mauerziegel die Druckfestigkeit und für Dachziegel die Biegezugfestigkeit geprüft. Als Laborverfahren ist die Bestimmung der Biegezugfestigkeit an stranggepressten Prüfkörpern üblich (s. a. Kapitel 5.3.2). Die für die Ergebniswertung der vorliegenden Arbeit zu Grunde gelegte Regressionsfunktion sowie die zugehörigen Regressionskoeffizienten sind in der Anlage 4-3 zusammengefasst.

Für die Versätze der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass die erreichten Biegezugfestigkeiten neben der Brenntemperatur und dem Feinheitsgrad der Massen vordergründig durch die Anteile an Quarz, Kaolinit und quellfähigen Tonmineralen bestimmt werden. Der Festigkeitsanteil der quellfähigen Tonminerale ist stets positiv und allein abhängig von deren Mengenanteil in der Masse (Anlage 4-3). Das bedeutet, dass die Erhöhung der Brenntemperatur oder des Feinheits-

grades den Festigkeitsanteil der quellfähigen Tonminerale nicht bzw. marginal beeinflusst, was bereits Vogt & Vogt (2003, 2004) beschrieben. Gleichzeitig wurde jedoch in den vorliegenden Untersuchungen für Ton C ab etwa 1030 °C eine Neuporosierung mit einhergehendem Festigkeitsverlust festgestellt (Anlagen 3-23 bis 3-25). Dies ist auf die Behinderung des Feuchtigkeitsaustritts aus den quellfähigen Tonmineralen infolge zu hoher Aufheizgeschwindigkeit zurückzuführen. Weil Ton C gleichzeitig der einzige Ton mit organischen Bestandteilen ist und in anderen Massen, die ebenfalls quellfähige Tonminerale enthalten, keine Neuporosierung auftritt, werden die negativen Festigkeitsanteile der quellfähigen Tonminerale infolge Brenntemperaturerhöhung den organischen Bestandteilen zugeschrieben. Dies muss bei der Wertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Weiterhin liefern Quarz und Kaolinit negative Festigkeitsbeiträge, die vordergründig vom Feinheitsgrad der Masse abhängig sind, d. h. mit steigender äußerer Oberfläche der Masse werden die negativen Festigkeitsanteile beider Minerale verstärkt. Die negative Wirkung von Quarz und Kaolinit auf die Scherbenfestigkeit ist bekannt (Schmidt 1981 a und b, Jasmund & Lagaly 1993, Vogt & Vogt 2003, 2004, Telle 2007a). Jedoch werden die gegenwärtigen Modelle dahingehend erweitert, dass in feinen Massen der Einfluss des Kaolinites den des Quarzes überwiegt (siehe Anlage 4-3).

Tabelle 7-3: Einflüsse der signifikanten Variablen x_i auf die Biegezugfestigkeit (y) infolge Gesteinsmehlzugabe anhand ausgewählter Beispiele

Biegezugfestigkeit - Einflüsse der signifikanten unabhängigen Variablen x_i								
x_i [% Schwindung]	A + 50% S1-2				B + 25% S2			
	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C
Quarz	27,2	-37,759	-37,759	-37,759	25,4	-23,388	-23,388	-23,388
Feldspäte	23,6	-0,602	-3,126	-4,974	17,9	1,765	0,090	-1,517
Eisenminerale	0,6	0,390	0,499	0,578	3,8	-0,996	-0,395	0,181
Carbonate	0,4	0,212	0,108	0,032	8,3	9,254	7,361	5,546
Kaolinit	36,0	-24,022	-25,743	-27,004	6,0	-0,231	-0,482	-0,723
Chlorit	1,1	-5,612	-5,106	-4,735	5,0	-25,511	-23,496	-21,563
Glimmer	4,5	0,329	0,329	0,329	29,3	10,141	10,141	10,141
quellfähige TM	6,5	16,240	16,240	16,240	4,4	10,993	10,993	10,993
organischer Anteil	0	0,000	0,000	0,000	0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,40	88,221	92,421	95,496	0,26	54,777	57,215	59,553
Brenntemperatur	-	15,174	16,973	18,423	-	15,174	16,737	18,386
y_{gemessen}		8,61	8,33	9,11	y_{gemessen}	11,94	12,40	14,96
y_{Reg}		12,53	14,79	16,58	y_{Reg}	11,94	14,73	17,57

x_i [% Schwindung]	C + 10% S1-1				D + 10% S3			
	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1045 °C
Quarz	30,8	-41,999	-41,999	-41,999	36,4	-72,023	-72,023	-72,023
Feldspäte	15,2	-0,288	-2,001	-3,075	8,9	-1,537	-2,540	-3,169
Eisenminerale	3,6	2,167	2,853	3,283	0,9	1,608	1,779	1,887
Carbonate	1,0	0,561	0,287	0,115	18,1	-3,332	-8,301	-11,417
Kaolinit	13,5	-8,561	-9,242	-9,668	13,5	-19,672	-20,352	-20,779
Chlorit	0,3	-1,531	-1,385	-1,294	0,5	-2,572	-2,329	-2,177
Glimmer	18,3	1,599	1,599	1,599	21,8	-5,930	-5,930	-5,930
quellfähige TM	16,2	40,475	40,475	40,475	0	0,000	0,000	0,000
organischer Anteil	3,1	-31,400	-37,118	-40,704	0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,39	86,366	90,713	93,439	0,56	135,357	141,664	145,620
Brenntemperatur	-	15,174	17,075	18,386	-	15,023	16,905	18,203
y_{gemessen} [%]		23,40	22,60	21,84	y_{gemessen}	9,25	11,27	14,22
y_{Reg} [%]		22,52	21,22	20,52	y_{Reg}	6,88	8,83	10,18

Chlorit zeigt eine vordergründig magernde Wirkung, die mit steigender Brenntemperatur abnimmt, was auf eine Beteiligung des Chlorits an Phasenreaktionen hindeutet. Die Wirkung der Carbonate ist abhängig von deren Anteil, der spezifischen Oberfläche der Masse und der einwirkenden Brenntemperatur. Infolge von Festkörperreaktionen, die in der Bildung von z. B. Anorthit und Diopsid resultieren, erhöhen Carbonate die Festigkeit (siehe Tabelle 7-3, Versätze A, B und C). Dieser Festigkeitsanteil wird mit steigenden Anteilen feiner, carbonatarmer Komponenten in der Masse sowie mit steigenden Brenntemperaturen vermindert (siehe Anlage 4-3). In Massen, in denen eine hohe Feinheit vordergründig durch die carbonatarmer Komponente bewirkt wird, wirken hohe Carbonatanteile magernd (siehe Tabelle 7-3, Versatz D). Die Verminderung der Festigkeit infolge zu hoher Carbonatanteile wurde bereits von Schüller (1993) beschrieben. Weiterhin kann aus den vorliegenden Ergebnissen abgeleitet werden, dass geringe Mengen Eisenminerale die Biegezugfestigkeit erhöhen, was deren Wirkung als Flussmittel für die vorliegenden Untersuchungen bestätigt. Analog zu den Ergebnissen der Gesamtschwindung kann die starke Festigkeitszunahme infolge Diabasmehlzugabe zu Ton A wie folgt erklärt werden:

Tabelle 7-4: Einfluss des Diabasmehles S2 auf die Biegezugfestigkeit des Tons A

Einflüsse $\sum \beta_i x_i$ [N/mm ²]		
x_i	950 °C	
	Ton A	A + 50% S2
Quarz	-17,836	-11,403
Feldspäte	-0,663	-2,392
Eisenminerale	2,910	0,737
Carbonate	0,000	0,042
Kaolinit	-160,304	-44,444
Chlorit	0,000	-51,022
Glimmer	-3,023	-0,434
quellfähige TM	32,480	38,477
organischer Anteil	0,000	0,000
spez. äußere OF	187,458	121,653
Brenntemperatur	15,144	15,174
y_{gemessen} [N/mm ²]	11,01	27,26
y_{Reg} [N/mm ²]	16,13	26,35

Quarz ist in etwa gleichen, geringen Mengen sowohl in Ton A als auch im Diabasmehl enthalten und führt zu einer etwa gleichen Absenkung der Biegezugfestigkeit. Die Anteile an quellfähigen Tonmineralen werden durch das Diabasmehl zusätzlich erhöht, tragen jedoch nur geringfügig zu dessen Festigkeitserhöhung bei. Die Hauptmagerungskomponente von Ton A stellt der Kaolinit dar, dessen Einfluss infolge des Ersatzes durch Diabasmehl stark vermindert wird. Durch die Überlagerung aller Einflüsse wird die Biegezugfestigkeit erhöht, obwohl die Feinheit der Masse abnimmt. Dabei stellt die Verringerung des Kaolinitanteils den größten Anteil an der Erhöhung der Biegezugfestigkeit dar.

7.1.3 Porositätskennwerte und Gefügeentwicklung

Die Wasseraufnahme nach dem Brand ist eine wesentliche Kenngröße zur Beurteilung der Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse. Für hochfeste Ziegel, hochfeste Klinker, Keramikklinker und Klinker wird nach DIN V 105-100 eine maximale Wasseraufnahme von 6 % gefordert. Die für die Ergebniswertung der vorliegenden Arbeit zu Grunde gelegte Regressionsfunktion sowie die zugehörigen Regressionskoeffizienten sind in Anlage 4-4 zusammengefasst.

Entsprechend den Ergebnissen übt der Kaolinit den größten Einfluss auf die Wasseraufnahme aus. Die Wirkung des Kaolinit besteht darin, dass dieser zu einer größeren Wasseraufnahme führt, je feiner die betrachtete Ausgangsmasse ist (s. Anlage 4-4), was die Mikrostrukturen in Abbildung 6-26 (oben li.) nicht erwarten lassen. Das bedeutet, dass der Anteil des Kaolinit an der Erhöhung der Wasseraufnahme in feinen Massen größer ist als in gröberen Massen.

Tabelle 7-5: Einflüsse der signifikanten Variablen x_i auf die Wasseraufnahme nach dem Brand (y) infolge Gesteinsmehlzugabe anhand ausgewählter Beispiele

Wasseraufnahme - Einflüsse der signifikanten unabhängigen Variablen $\sum \beta_i x_i$ [%]								
x_i	A + 50% S1-2				B + 25% S2			
	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C
Quarz	27,2	28,240	29,148	29,812	25,4	12,736	13,285	13,800
Feldspäte	23,6	39,112	40,168	40,941	17,9	44,943	45,840	46,681
Eisenminerale	0,6	-1,481	-1,481	-1,481	3,8	-7,742	-7,742	-7,742
Carbonate	0,4	0,602	0,654	0,692	8,3	20,375	21,908	23,347
Kaolinit	36,0	36,931	36,931	36,931	6,0	2,878	2,878	2,878
Chlorit	1,1	0,237	0,151	0,088	5,0	-8,661	-9,345	-9,987
Glimmer	4,5	7,276	7,276	7,276	29,3	36,050	36,050	36,050
quellfähige TM	6,5	11,360	11,037	10,801	4,4	22,801	22,414	22,051
organischer Anteil	0	0,000	0,000	0,000	0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,40	-14,428	-14,905	-15,254	0,26	-8,808	-9,101	-9,376
Brenntemperatur	-	-16,951	-20,430	-23,422	-	-17,065	-20,092	-23,422
y_{gemessen} [%]		19,67	18,85	14,55	y_{gemessen}	21,62	21,77	21,75
y_{Reg} [%]		15,78	13,43	11,26	y_{Reg}	22,39	20,97	19,16
x_i	C + 10% S1-1				D + 10% S3			
	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1050 °C	Zus.-setzung	950 °C	1000 °C	1045 °C
Quarz	30,8	31,316	32,399	33,078	36,4	56,443	57,723	58,526
Feldspäte	15,2	25,465	26,181	26,630	8,9	10,866	11,286	11,549
Eisenminerale	3,6	-9,020	-9,020	-9,020	0,9	-1,416	-1,416	-1,416
Carbonate	1,0	1,505	1,641	1,727	18,1	27,024	29,499	31,051
Kaolinit	13,5	13,604	13,604	13,604	13,5	19,739	19,739	19,739
Chlorit	0,3	0,046	0,021	0,005	0,5	0,879	0,838	0,812
Glimmer	18,3	29,840	29,840	29,840	21,8	28,049	28,049	28,049
quellfähige TM	16,2	29,097	28,249	27,717	0	0,000	0,000	0,000
organischer Anteil	3,1	-0,352	2,278	3,928	0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,39	-14,063	-14,556	-14,866	0,56	-24,328	-25,044	-25,494
Brenntemperatur	-	-16,951	-20,635	-23,344	-	-16,671	-20,294	-22,958
y_{gemessen} [%]		14,95	12,77	11,88	y_{gemessen}	23,97	24,90	23,74
y_{Reg} [%]		15,37	14,88	14,18	y_{Reg}	25,47	25,26	24,74

Weiterhin bewirken Quarz, Feldspäte, Carbonate, Glimmer und organische Bestandteile eine Erhöhung der Wasseraufnahme nach dem Brand. Die magernde Wirkung des Quarzes steigt mit höherer Feinheit der Ausgangsmasse und höheren Brenntemperaturen. Die Feldspäte liefern lediglich mit steigendem Feinheitsgrad einen negativen Anteil an der Wasseraufnahme, wirken jedoch insgesamt magernd. Die Wirkung der Carbonate ist darauf zurückzuführen, dass sie vordergründig durch Festkörperreaktionen an der Verfestigung des Scherbens beteiligt sind. Diese bewirken jedoch keine Verdichtung des Scherbens (Abbildung 6-26, unten li.). Dass Carbonate sowohl zur Erhöhung der Porosität als auch der Festigkeit führen, wurde bereits von Šveda (2000) festgestellt. Zudem führen Carbonate in feinstverteilter Form zur Mikroporosierung des Scherbens (Boynton 1980, Cultrone et al. 2001, Vogt & Vogt 2003, 2004, Schüller 2007).

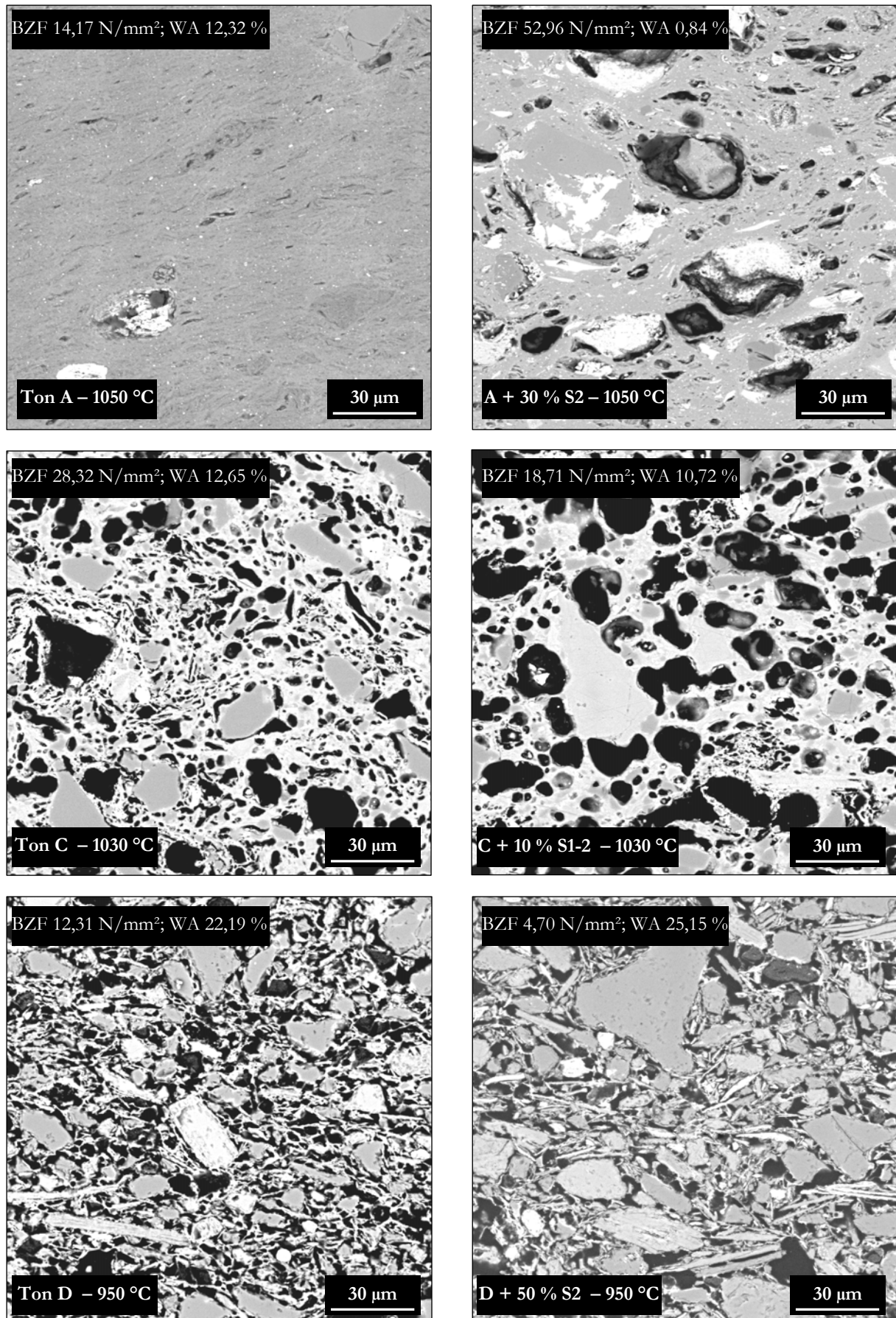


Abbildung 7-1: Scherbenmikrostrukturen der Tone A (1050 °C), C (1030 °C) und D (950 °C) sowie der Versätze A + 50 M.-% S2, C + 10 M.-% S1-2 und D + 50 M.-% S2 (v_{AH} 2 K/min; Anschliffe, SEM-BSE, 15 kV)

Die Wirkung des Chlorits ist abhängig von dessen Anteil und der einwirkenden Brenntemperatur. Er liefert mit steigendem Anteil in der Masse und steigenden Brenntemperaturen einen Beitrag zur Senkung der Wasseraufnahme. Dies wird jedoch durch seinen zunächst magernden Anteil in feinen Massen überlagert (Anlage 4-4).

In den vorliegenden Untersuchungen wurde für die quellfähigen Tonminerale festgestellt, dass diese überwiegend zur Erhöhung der Wasseraufnahme beitragen, was nicht repräsentativ für quellfähige Tonminerale ist (Schmidt 1981 a und b, Schüller 1993). Dies kann damit erklärt werden, dass Ton C mit überwiegenden Anteilen an quellfähigen Tonmineralen während des Brandes Bläherscheinungen infolge eines für diesen Ton nicht optimalen Brennregimes zeigte (siehe Abbildung 6-26, Mitte li: Mikrostruktur zu Beginn der Neuporosierung infolge quellfähiger Tonminerale).

Die größten Anteile an der Senkung der Wasseraufnahme tragen erwartungsgemäß der Feinheitsgrad der Masse und die einwirkende Brenntemperatur. Auch Eisenminerale führen zur Absenkung der Wasseraufnahme.

Weiterhin kann zur Charakterisierung des Porensystems der mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie bestimmte mittlere Porenradius $r_{50\%}$, d. h. der Medianwert der Porenradienverteilung herangezogen werden. Dieser wird zur indirekten Beurteilung der Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse verwendet. Die Ergebnisse sind für ausgewählte Masseversätze in den Anlagen 3-1 bis 3-36 angegeben. Eine Übersicht über alle ermittelten Werte findet sich in der Anlage 3-65.

Die mittleren Porenradien aller verwendeten Tone sind infolge Gesteinsmehle (mit Ausnahme des Grauwackemehls S3) umso größer, je höher der Gesteinsmehlanteil ist. Zudem werden sie durch steigende Brenntemperaturen erhöht. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Erhöhung der mittleren Porenradien infolge Gesteinsmehlzugabe umso größer ist, je geringer der mittlere Porenradius des Tons ohne Gesteinsmehl ist (hier Ton A). Es ist bekannt, dass größere mittlere Porenradien die Frostbeständigkeit verbessern (Winkler 1959, Schmidt & Piltz 1977, Stefanov 1978, Franke & Bentrup 1993, Freyburg 2004), wobei die genannten Autoren unterschiedliche Mindestwerte angeben. Winkler (1959) nennt zur Sicherung der Frostbeständigkeit einen Porenanteil von $> 30 \%$ mit mittleren Porenradien von $> 0,8 \mu\text{m}$, der durch Erhöhung des Kornanteils zwischen $10 \mu\text{m}$ und $38 \mu\text{m}$ zu erreichen ist. Demgegenüber finden Franke & Bentrup (1993) Mindestwerte der mittleren Porenradien von $1,0 \mu\text{m}$ (für Mittelwerte aus 3 Messungen) bzw. $1,65 \mu\text{m}$ (für Einzelwerte). Lediglich Freyburg (2004) berücksichtigt die Rohstoffabhängigkeit der Porenradientwicklung.

Der von Franke & Bentrup zur Sicherung der Frostbeständigkeit geforderte Wert von $1,65 \mu\text{m}$ für Einzelwerte wurde in der vorliegenden Arbeit von keinem Versatz erfüllt. Mittlere Porenradien von $> 1,0 \mu\text{m}$ wurden für den Ton D durch Zusatz des feinsten Granodioritmehls S1-6 und durch 50 M.-% des Granitmehls S5 jeweils ab 1050°C sowie für den Ton B durch Zusatz von 10 M.-% S3 ab 1000°C bzw. 30 M.-% S3 ab 1050°C gemessen.

7.1.4 Phasenreaktionen

Die beim Brand ablaufenden Phasenreaktionen sind die Ursache für die sich einstellenden Scherbenparameter. Um die Scherbeneigenschaften gezielt durch Variation bzw. Optimierung der Ausgangsstoffe einstellen zu können, ist es notwendig, ablaufende Phasenreaktionen und deren Ursachen zu kennen.

Grundsätzlich wird durch den Zusatz von Gesteinsmehlen zu natürlichen Tonrohstoffen (Ziegeltonen) die Phasenvielfalt erhöht. Die Entwicklung der Mineralphasen ist für alle untersuchten Masseversätze in den Anlagen 3-1 bis 3-36 zusammengefasst. Die folgenden grundsätzlichen Zusammenhänge lassen sich ableiten:

Für Kaolinit ist bekannt, dass dieser bei etwa 600 °C zu Metakaolinit dehydroxiliert und bei weiterer Temperaturerhöhung Mullit sowie Cristobalit oder röntgenamorphe, flüssige Phasen bildet (s. a. Kapitel 2.2). Dabei ist die chemisch-mineralogische Zusammensetzung vordergründig dafür entscheidend, ob eine trockene oder eine Flüssigphasensinterung abläuft.

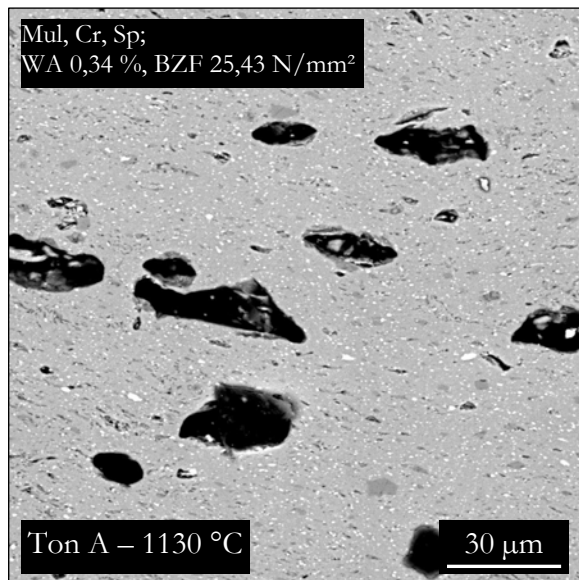


Abbildung 7-2: Mikrostruktur von Ton A (BT 1130 °C, v_{AH} 2 K/min; SEM, Anschliff, 15 kV)

In den vorliegenden Untersuchungen wurde für den kaolinitischen Ton A ab 1050 °C die Bildung von Mullit nachgewiesen. Bei dieser Brenntemperatur wurden Anteile an röntgenamorphen Phasen von 92 M.-% festgestellt, die maßgeblich auf den röntgenamorphen Metakaolinit zurückzuführen sind.

Ab etwa 1130 °C wurden die Sekundärmineralphasen Cristobalit, Spinell und Mullit detektiert. Nach den gegenwärtigen Modellen kann infolge der röntgenamorphen Phasenanteile von 36 M.-%, dem Vorhandensein von Flussmitteln im Ausgangsrohstoff sowie der ausgebildeten Mikrostruktur (Abbildung 7-2) gefolgert werden, dass die Scherbenbildung vordergründig durch Flüssigphasensinterung abläuft (Berger et al. 1979 / 1982, Krause et al. 1983).

Der Zusatz von Gesteinsmehlen zum kaolinitischen Ton A verschiebt in allen Versätzen die Sinterung zu tieferen Temperaturen. Dabei wurde die Intensitätsreihenfolge

$$S2 > S5 > S1-1/S1-6 > S3/S4 > S1-2$$

festgestellt. Mit Ausnahme des Granodiorits S1-2, dessen Flussmittelwirkung von einer groben Korngrößenverteilung überlagert und stark vermindert wird, korreliert die sinterfördernde Wirkung mit den Flussmittelanteilen der zugesetzten Gesteinsmehle. Die Summen an CaO, MgO, K₂O und Na₂O für die einzelnen Gesteinsmehle sind in Tabelle 6-15 angegeben.

Tabelle 7-6: Summe CaO, MgO, K₂O und Na₂O (Flussmittel) der Gesteinsmehle

Gesteine	S2	S5	S1-1	S1-6	S4	S3	S1-2
Flussmittel [M.-%]	25,54	17,22	12,74	11,81	11,71	9,49	11,58
erster Nachweis von Mul, Sp, weitere Sekundärphasen bei BT [°C]	900	1000	-	950	1000	950	-

Des Weiteren wird die sinterfördernde Wirkung der Gesteinsmehle in Ton A dadurch gestützt, dass mittels Röntgendiffraktometrie die Sekundärmineralphasen Spinell und Mullit bei tieferen Temperaturen als im Ton ohne Zusatzstoffe detektiert wurden (Tabelle 6-15). Cristobalit war unter Gesteinsmehlzusatz in keinem Versatz nachweisbar. Dies kann damit begründet werden, dass die aufgrund der höheren Phasenvielfalt der Ausgangsgemische eingebrachten Reaktionspartner die Bildung weiterer Mineralphasen begünstigen. Die folgenden Phasenneubildungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie in den Gesteinsmehlversätzen von Ton A nachgewiesen:

Tabelle 7-7: Sekundärmineralphasenbildung in Ton A infolge Gesteinsmehlzusatz

eingebraachte Reaktionspartner	Phasenneubildungen in Ton A	bei Zusatz von
Ca	Anorthit - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	S1-2, S1-1, S1-6, S2, S5
	Gehlenit (intermediär) - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	S2
Ca + Na	Andesin - $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	S2
Ca + Mg	Diopsid - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	S2
	Esseneit - $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$	S2
Ca + Fe	Epidot - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	S1-2, S1-1, S1-6, S4, S5
Mg	Enstatit - MgSiO_3	S1-6, S2, S4, S5
	Forsterit - Mg_2SiO_4	S2
Mg + Fe	Ringwoodit - $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	S2
Fe + Ti	Pseudobrookit - Fe_2TiO_5	S1-2, S1-1, S1-6, S2, S3, S4, S5

Die notwendigen Reaktionspartner werden vordergründig durch Calcit (Ca), Klinochlor (Mg, Fe) und Pargasit (Na, Ca, Mg, Fe) der Gesteinsmehle eingebracht. Na₂O zur Bildung von Andesin stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Albit.

Das Diabasmehl S2, das zu wesentlichen Anteilen aus Calcit und Klinochlor (Chlorit) besteht, führt in Ton A sowohl zur größten Phasenvielfalt als auch zum höchsten Anteil an kristallinen Phasen (66 M.-%). Es kann gefolgert werden, dass Calcit und Klinochlor maßgeblich an der Bildung der detektierten Sekundärmineralphasen beteiligt sind. Für Magnesiumchlorite ist bekannt, dass sie infolge der Dehydroxilation zwischen 600 und 850 °C unter anderem Forsterit bilden (Schüller 1993), was die Beteiligung von Klinochlor an den Phasenneubildungen in den vorliegenden Untersuchungen stützt.

Aufgrund der durch die Gesteinsmehle eingebrachten Calcitgehalte laufen in Ton A Reaktionen ab, die mit denen im carbonatreichen Ton D sowie im illitischen Ton B vergleichbar sind. Ton D bildet ohne Zusatzstoffe zwischen etwa 850 °C und 1000 °C Gehlenit sowie ab 900 °C Diopsid. Weitere Sekundärmineralphasen wurden nicht detektiert. Die röntgenamorphen Phasen steigen von 28 M.-% (950 °C) auf 34 M.-% (1050 °C) an. Durch den Zusatz der Gesteinsmehle wurden die in Tabelle 7-8 angegebenen Sekundärmineralphasen gebildet. Es kann festgestellt werden, dass der Phasenbestand infolge Gesteinsmehlzugabe, vor allem infolge des Diabasmehls S2, der Tone A, B und D qualitativ vergleichbar ist (Vgl. Tabellen 6-16 bis 6-18).

Tabelle 7-8: Sekundärmineralphasenbildung in Ton D infolge Gesteinsmehlzusatz

eingebraachte Reaktionspartner	Phasenneubildungen in Ton D	bei Zusatz von
Ca	Anorthit - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	S1-1, S1-2, S2, S3, S4
Ca + Na	Andesin - $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	S1-1, S1-2, S2, S3, S4
Ca + Mg	Diopsid - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	S1-1, S1-2, S2, S3, S4, S5
	Esseneit - $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$	S1-1, S1-2, S2, S3, S4
	Akermanit - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	S2
Mg	Enstatit - MgSiO_3	S1-1, S1-2, S2, S4
Na + K	Nephelin - $(\text{K,Na})\text{AlSiO}_4$	S1-1, S2
Fe	Magnetit - Fe_3O_4	S1-1, S1-2, S2, S4
Al	Mullit - $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	S3, S4

Für die Phasenneubildungen in carbonatreichen Massen ist bekannt, dass diese in den technisch relevanten Temperaturbereichen hauptsächlich durch Festkörperreaktionen über Diffusionsvorgänge an Phasengrenzflächen entstehen (s. a. Kapitel 2.2). Weil die in den vorliegenden Untersuchungen detektierten Sekundärmineralphasen infolge Gesteinsmehlzugabe überwiegend für carbonatreiche Massen typische Mineralphasen darstellen, wird gefolgert, dass diese vordergründig an der Phasengrenzfläche Calcit-Klinochlor durch Festkörperreaktionen gebildet werden. Dies wird durch die folgenden Überlegungen gestützt: Ohne die Beteiligung des Chlorits müsste nach den gegenwärtigen Modellvorstellungen Wollastonit (CaSiO_3) an der Grenzfläche Calcit-Quarz entstehen. Die Bildung von Diopsid würde an der Grenzfläche Dolomit-Quarz stattfinden. Weil der Dolomitgehalt von Ton D infolge Gesteinsmehlzugabe auf < 3 M.-% gesenkt wird bzw. Dolomit in den Versätzen der Tone A und B nicht enthalten ist, kann diese Reaktion folglich nur bedingt bzw. nicht ablaufen. Da Diopsid trotzdem gebildet wird und der Chlorit das einzige Mineral der betrachteten Massen ist, welches Mg und Fe liefert, muss dieser an der Diopsidbildung beteiligt sein. Zudem stellen die detektierten Sekundärmineralphasen überwiegend Mischsilicate unter Beteiligung von Mg und Fe dar. Reine Calciumsilicate (Wollastonit), die nach den gegenwärtigen Modellen zu erwarten sind, wurden nicht nachgewiesen.

Tabelle 7-9: Sekundärmineralphasenbildung in Ton B infolge Gesteinsmehlzusatzes

eingebraachte Reaktionspartner	Phasenneubildungen in Ton B	bei Zusatz von
Ca	Anorthit - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	S1-1, S1-2, S2, S3
Ca + Mg	Diopsid - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	S2
Mg	Enstatit - MgSiO_3	S2
Na + K	Nephelin - $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$	S1-1, S1-2, S2, S3
Na + Ti	Natisit - $\text{Na}_2(\text{TiO})\text{SiO}_4$	S3
Fe	Magnetit - Fe_3O_4	S2

Weiterhin wurde festgestellt, dass in den Massen vorhandenes Fe in Abhängigkeit der verwendeten Tone in verschiedenen Mineralen gebunden wird. Während in Ton A hauptsächlich Pseudobrookit (Fe_2TiO_5), Ringwoodit ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$) und Epidot ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$) auftreten, wird in den Tönen B und D die alleinige Bildung von Magnetit (Fe_3O_4) bevorzugt. Die Ursachen sollen im Folgenden diskutiert werden. Dazu wurden die Gehalte an Fe_2O_3 , MgO und TiO_2 sowie deren Verhältnisse zueinander gegenübergestellt (Tabelle 6-19). Demnach ist zur Bildung von Pseudobrookit ein Mindestanteil an TiO_2 erforderlich, der in den vorliegenden Untersuchungen bei etwa 1,5 M.-% liegt. Dies ist in den Versätzen von Ton A erfüllt. Gleichzeitig stellt sich in diesen Versätzen ein vergleichsweise geringes Fe-Ti-Verhältnis von 2,6 bis 6,8 ein. Weil bei der Bildung von Pseudobrookit ebenfalls die Bindung von Fe stattfindet, wird gefolgert, dass nicht genügend Fe zur Bildung von Magnetit zur Verfügung steht und infolgedessen die Bildung der Mischsilicate Ringwoodit und Epidot bevorzugt wird. Ringwoodit entsteht nur dann, wenn nach der Bildung von Enstatit noch genügend Mg zur Verfügung steht. In Versätzen mit hohen Fe-Ti-Verhältnissen wird die Bildung von Magnetit gegenüber Pseudobrookit bevorzugt. Das damit überschüssige Mg wird in diesen Massen bevorzugt in Esseneit ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) und Enstatit (MgSiO_3) gebunden.

An dieser Stelle soll auf die Folgen einer Magnetitbildung im Scherben eingegangen werden. Es ist bekannt, dass die Bildung von Magnetit (zweiwertiges Fe) auf der thermischen Dissoziation des Fe_2O_3 (dreiwertiges Fe) unter Abspaltung von Sauerstoff beruht (Levin et al. 1964, Magetti & Radczewski 1975, Miels 1980). Diese Reaktion läuft überwiegend bei Temperaturen ab, bei denen der Scherben bereits dichtgesintert ist, was den Sauerstoffaustritt aus dem Gefüge behindert und infolgedessen zu Bläherscheinungen und Porosierung führt (Krause et al. 1983). Bei den in den vorliegenden Untersuchungen nachgewiesenen Magnetitgehalten von maximal 3,6 M.-% traten keine Bläh- oder Porosierungserscheinungen auf (s. Anlage 318). Zudem lässt sich feststellen, dass durch den Zusatz von TiO_2 zu carbonatreichen Massen die Magnetitbildung unterdrückt werden kann.

Tabelle 7-10: Anteile an Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 und der Fe-Ti- und Fe-Mg-Verhältnisse in den Gesteinsmehlversätzen der Tone A, B und D (Mischungsverhältnis 1:1) sowie nachgewiesene Fe-, Ti-, und Mg-enthaltende Phasen Ps (Pseudobrookit, Fe_2TiO_5), Ep (Epidot, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$), Ri (Ringwoodit, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), En (Enstatit, MgSiO_3), Es (Esseneit, $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$), Fo (Forsterit, Mg_2SiO_4) und Mat (Magnetit, Fe_3O_4)

Ton A	S1-1	S1-2	S1-6	S2	S3	S4	S5	Min	Max
Fe_2O_3 [%]	4,60	4,04	4,55	13,45	6,33	7,71	4,78	4,04	13,45
MgO [%]	0,66	0,36	0,75	4,49	0,92	1,63	1,56	0,36	4,49
TiO_2 [%]	1,70	1,56	1,67	1,99	1,77	1,71	1,60	1,56	1,99
Fe/Ti	2,70	2,60	2,73	6,78	3,58	4,51	3,00	2,60	6,78
Fe/Mg	7,02	11,38	6,11	3,00	6,88	4,73	3,07	3,00	11,38
Phasen	Ep, Ps	Ep, Ps	Ep, Ps, En	Ps, Ri, En, Fo	Ps	Ep, Ps, En	Ep, Ps, En		
Ton B	S1-1	S1-2		S2				Min	Max
Fe_2O_3 [%]	7,52	6,96		16,37				6,96	16,37
MgO [%]	1,91	1,61		5,74				1,61	5,74
TiO_2 [%]	1,05	0,90		1,33				0,90	1,33
Fe/Ti	7,19	7,73		12,31				7,19	12,31
Fe/Mg	3,93	4,32		2,85				2,85	4,32
Phasen				Mat, En					
Ton D	S1-1	S1-2	S1-6	S2	S3	S4	S5	Min	Max
Fe_2O_3 [%]	6,62	6,07	6,58	15,48	8,36	9,73	6,81	6,07	15,48
MgO [%]	1,64	1,34	1,73	5,47	1,90	2,61	2,54	1,34	5,47
TiO_2 [%]	0,76	0,62	0,73	1,05	0,83	0,77	0,66	0,62	1,05
Fe/Ti	8,71	9,86	9,07	14,81	10,07	12,64	10,39	8,71	14,81
Fe/Mg	4,05	4,54	3,81	2,83	4,40	3,73	2,68	2,68	4,54
Phasen	Mat, En, Es	Mat, En, Es		Mat, En, Es	Es	Mat, En, Es			

Des Weiteren wurde in den vorliegenden Untersuchungen festgestellt, dass sich durch Zugabe von S3 und S4 zu Ton D ein Optimum hinsichtlich der Mullitbildung einstellt. Mullit wird in Ton D ohne Zusatzstoffe nicht gebildet. Durch den Zusatz von jeweils 10 M.-% S3 bzw. S4 wurde Mullit nachgewiesen, dessen Anteile mit höheren Gesteinsmehlmengen wieder abnahmen (Anlagen 3-32 und 3-35). Dies wird folgendermaßen begründet: Die Gesteinsmehle S3 und S4 sind die einzigen untersuchten Gesteinsmehle, welche neben Muskovit weitere Glimmerminerale in Form von Biotit und Illit (je Gesteinsmehl etwa 9 M.-%) in den Versatz einbringen. Gleichzeitig ist der Muskovitanteil im Gesteinsmehl S4 mit etwa 6 M.-% vergleichsweise gering. Ton D enthält zudem etwa 15 M.-% Kaolinit. Bei Zusatz von 10 M.-% S3 bzw. S4 führen die Glimmerminerale Illit und Biotit zu einer verstärkten Bildung von Schmelzphase, welche die Ausscheidung von Sekundärmullit bei Übersättigung der Schmelze mit zuvor aus dem Kaolinit gebildeten Primärmullit bewirkt (s. a. Kapitel 2.2). Infolge der S4-Zugabe werden gegenüber S3-Zugabe höhere Mullitanteile gebildet. Bei höheren Anteilen an S3 und S4 werden zwar höhere Anteile flüssiger Phasen gebildet (Anlagen 3-32 und 3-35), gleichzeitig ist jedoch der Kaolinitanteil in der Masse geringer. Daher wird gefolgert, dass ab Zusatzstoffanteilen zwischen 10 M.-% und 30 M.-% infolge der verminderten Primärmullitbildung keine hinsichtlich Mullit übersättigte Schmelze entstehen kann.

7.1.5 Zusammenfassung

Bei Kenntnis der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und der granulometrischen Parameter sowohl der Gesteinsmehle als auch der Tone können die Scherbeneigenschaften gezielt eingestellt werden. Die folgenden wesentlichen Erkenntnisse lassen sich ableiten.

Durch den Zusatz von Gesteinsmehlen zu natürlichen Tonrohstoffen wird die Anzahl der sich bildenden Mineralphasen, d. h. der kristalline Anteil grundsätzlich erhöht. Dies geht mit der Verminderung der amorphen Anteile einher. Die Art der sich bildenden Mineralphasen hängt in entscheidendem Maß von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung ab. Die Bildungsintensität der Sekundärmineralphasen hängt bei gleicher chemisch-mineralogischer Zusammensetzung vom Feinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe ab und ist bei höheren Feinheitsgraden größer (z. B. Zusatz von S1-2, S1-1 und S1-6).

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Minerale Calcit und Klinochlor (Chlorit) vordergründig zur Bildung von Phasen führen, die charakteristisch für carbonatreiche Tonrohstoffe sind. Dabei wird von Festkörperreaktionen über Diffusionsvorgänge entlang der Partikelgrenzflächen ausgegangen. Die Phasenneubildungen wurden als Anorthit, Andesin, Diopsid, Enstatit, Forsterit, Esseneit, Gehlenit und Akermanit identifiziert. Beimengungen von Fe und Ti können in Abhängigkeit von deren Mengenverhältnissen zur Bildung von Pseudobrookit, Epidot, Ringwoodit, Natisit und Magnetit führen.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die verwendeten Gesteinsmehle in kaolinithaltigen Tönen Einfluss auf die Mullitbildung nehmen können. Sind in den Gesteinsmehlen die Glimmerminerale Illit und Biotit enthalten, können diese infolge erhöhter Schmelzphasenbildung zur Ausscheidung von Mullit aus der Schmelze führen. Dies geschieht nur, wenn die gebildete Schmelze hinsichtlich Primärmullit übersättigt ist. Ist bei höheren Gesteinsmehlanteilen in der Masse der Kaolinitgehalt des Tons und infolgedessen der Primärmullitgehalt soweit verringert, dass eine Übersättigung der Schmelzphase nicht möglich ist, findet keine Bildung von Sekundärmullit statt.

Die beschriebenen Phasenreaktionen beeinflussen die Scherbenparameter Schwindung, Festigkeit und Wasseraufnahme signifikant. Mit Hilfe multipler linearer Regressionen können die Einflüsse einzelner Mineralphasen eingeschätzt werden. Damit ist es möglich, Gesteinsmehle entsprechend ihres Mineralphasenbestandes und ihrer Partikelgrößenverteilung gezielt zur Masseversatzoptimierung für keramische Erzeugnisse einzusetzen.

7.2 Beeinflussung der Scherbeneigenschaften durch Glasmehle

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Glasmehle variierten im Wesentlichen in der chemischen Zusammensetzung, der Partikelgrößenverteilung und dem Reinheitsgrad (organische Bestandteile). Im Folgenden soll die Abhängigkeit relevanter Scherbenparameter von der chemisch-mineralogischen und granulometrischen Zusammensetzung der verwendeten Massen mit Hilfe multipler linearer Regressionen diskutiert werden. In den Anlagen 4-5 und 4-6 sind getrennt für die Zielgrößen Biegezugfestigkeit und Wasseraufnahme die signifikanten Variablen x_i , deren zugehörige Funktionen x'_i , die daraus resultierende Regressionsfunktion $f(x'_i)$ sowie die Regressionskoeffizienten β tabellarisch zusammengefasst. Durch Lösen des Gleichungssystems für eine bestimmte Zusammensetzung und Brenntemperatur lassen sich die jeweiligen Einflüsse x_i für einen definierten Scherben ermitteln.

7.2.1 Schwindung

Die Bestimmung der Gesamtschwindung infolge des Glasmehlzusatzes wurde in den vorliegenden Untersuchungen dadurch beeinträchtigt, dass der Formgebungsprozess teilweise zum Stabilitätsverlust der Prüfkörper führte. Aus diesem Grund wurde auf eine Regressionsrechnung verzichtet. Signifikante Einflüsse auf die Gesamtschwindung werden im Folgenden erläutert.

Der Wert der Gesamtschwindung setzt sich aus dem Anteil der Trockenschwindung und dem der Brennschwindung zusammen. Die Trockenschwindung wird durch Glasmehlzugabe infolge der dadurch geringeren Anmachwassergehalte gesenkt. Für die Brennschwindung ist bekannt, dass diese mit steigenden Flüssigphasenanteilen zunimmt. In Abhängigkeit davon, welcher Anteil überwiegt, wird die Gesamtschwindung infolge Glasmehlzugabe entweder gesenkt oder erhöht.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden höhere Brennschwindmaße festgestellt für:

- höhere Glasmehlanteile,
- einen höheren Feinheitsgrad des zugesetzten Glasmehles,
- einen geringeren Kaolinitanteil im kaolinitischen Ton A.

In Ton A kann die Wirkung der Glasmehle im Wesentlichen darauf zurückgeführt werden, dass diese mit steigendem Anteil den Kaolinitanteil absenken. Weil der Kaolinit in Ton A den größten Anteil zur Senkung der Gesamtschwindung beiträgt (Vgl. Kapitel 7.1), führt hier der Zusatz von Glasmehlen vordergründig zur Erhöhung der Gesamtschwindung. In allen weiteren Tönen ist die Gesamtschwindung im Wesentlichen abhängig vom Feinheitsgrad des zugesetzten Glasmehles (Abbildung 7-3).

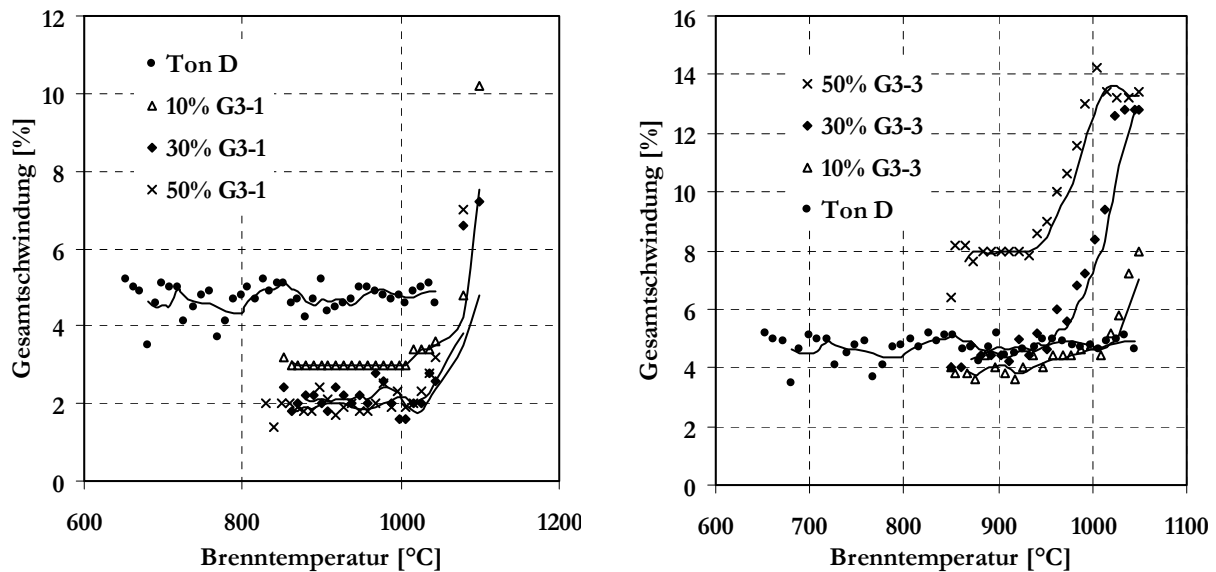


Abbildung 7-3: Gesamtschwindung infolge Glasmehlzusatzes zu Ton D unter Variation der Glasmehlmenge und des Aufbereitungsgrades (Alumoborosilicatglas; G3-1: grob, G3-3: fein)

7.2.2 Scherbenfestigkeit

Die für die Wertung der gemessenen Biegezugfestigkeiten infolge Glasmehlzugabe zu Grunde gelegte Regressionsfunktion sowie die zugehörigen Regressionskoeffizienten sind in Anlage 4-5 zusammengefasst.

Für die Glasmehlversätze der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass deren Biegezugfestigkeiten nach dem Brand sowohl durch die mineralogische Zusammensetzung der Tone als auch durch die chemische Zusammensetzung der verwendeten Gläser bestimmt werden, wobei die Einflüsse der vorhandenen Minerale überwiegen. Dabei wurden für die Feldspäte, den Quarz und den Kaolinit negative Festigkeitsanteile festgestellt, d. h. diese Minerale wirken insgesamt magernd. Aus Anlage 4-5 geht zudem hervor, dass im Gegensatz zum Kaolinit und den Feldspäten der Quarz mit steigender Brenntemperatur positive Festigkeitsbeiträge liefert, was auf eine zunehmende Auflösung des Quarzes in vorhandenen Schmelzphasen hindeutet.

Demgegenüber wurden positive Festigkeitsanteile für die Glimmerminerale, die Carbonate, die quellfähigen Tonminerale sowie die Eisenminerale bestimmt, was im Wesentlichen mit der Regression der Biegezugfestigkeiten infolge Gesteinsmehlzugabe korreliert. Auffällig ist dabei, dass die im Ton enthaltenen Carbonate eine vergleichsweise hohe festigkeitssteigernde Wirkung zeigen. Die Ursachen dafür können in der verstärkten Bildung von Calciumsilicaten oder in der Wechselwirkung der Carbonate mit der vorhandenen Glasschmelze liegen und werden in den Abschnitten *Porositätskennwerte und Gefügeentwicklung* sowie *Phasenreaktionen* diskutiert.

Der Einfluss der Glaszusammensetzung spiegelt im Wesentlichen die für das Verhalten von Gläsern zu Grunde gelegten Netzwerktheorien von Zachariasen (1932), Warren (1933) und Dietzel (1942) wider. Die Glasbestandteile werden dabei entsprechend ihrer Koordinationszahlen und Kationenfeldstärken in Netzwerkbildner (hier Si, P, B), Netzwerkwandler (hier Na, K, Ca, Ba) und Zwischenoxide (hier Al, Ti, Mg) unterteilt. In den vorliegenden Untersuchungen wurde zudem eine Unterteilung der Netzwerkwandler in einwertige (Na und K) und zweiwertige (Ca und

Ba) Kationen vorgenommen. Weil die Erdalkalioxide in keramischen Massen als Flussmittel gelten, wurde in der vorliegenden Arbeit MgO zu den Netzwerkwandlern gezählt. Die Regressionsanalyse ergab, dass die zweiwertigen Ionen keinen Einfluss auf die Biegezugfestigkeit der Scherben ausüben.

Tabelle 7-11: Einflüsse der signifikanten Variablen x_i auf die Biegezugfestigkeit (y) infolge Glasmehlzugabe anhand ausgewählter Beispiele

Biegezugfestigkeit - Einflüsse der signifikanten unabhängigen Variablen $\sum \beta_{ix_i}$ [N/mm²]								
x_i	A + 10% G2				A + 50% G2			
	Zusammen- setzung	850 °C	900 °C	950 °C	Zusammen- setzung	850 °C	900 °C	950 °C
Quarz	6,3	-154,351	-147,969	-140,477	3,5	-46,147	-42,293	-38,747
Feldspäte	1,8	-19,331	-25,785	-33,361	1,0	-24,992	-28,889	-32,475
Eisenminerale	0,9	35,525	33,076	30,202	0,5	8,026	6,547	5,187
Carbonate	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,000	0,000
Kaolinit	64,8	-173,033	-185,835	-200,863	36,0	-104,593	-112,324	-119,436
Glimmer	4,5	72,385	76,280	80,852	2,5	39,885	42,237	44,400
quellfähige TM	11,7	213,340	224,818	238,292	6,5	117,552	124,483	130,860
Netzwerkbildner	7,0	-36,296	-34,689	-32,803	34,9	-95,141	-86,410	-78,377
einw. Netzwerkwan- dler	1,7	34,965	33,630	32,061	8,3	96,703	89,443	82,763
Zwischenoxide	0,1	1,746	1,668	1,577	0,4	4,560	4,136	3,745
Verunreinigungen	0,1	0,900	0,900	0,900	0,3	3,310	3,310	3,310
organischer Anteil	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,7	46,092	48,572	51,483	0,5	33,614	35,596	37,419
Brenntemperatur	-	1,429	2,264	3,886	-	1,333	2,197	3,481
y_{gemessen} [N/mm ²]		8,90	16,08	20,28	y_{gemessen}	18,01	30,72	22,97
y_{Reg} [N/mm ²]		13,07	16,63	21,44	y_{Reg}	23,80	27,73	31,83
x_i	D + 10% G4				D + 50% G4			
	Zusammen- setzung	900 °C	950 °C	1000 °C	Zusammen- setzung	900 °C	950 °C	1000 °C
Quarz	33,5	-541,917	-511,669	-468,142	19,5	-396,730	-375,688	-354,645
Feldspäte	6,3	-151,229	-171,362	-200,334	3,5	-63,979	-77,347	-90,714
Eisenminerale	0,9	19,344	17,162	14,021	0,5	15,125	13,676	12,227
Carbonate	18,1	384,759	364,857	336,219	10,1	267,718	254,446	241,174
Kaolinit	13,5	-41,253	-43,630	-47,051	7,5	-21,997	-23,575	-25,153
Glimmer	17,9	305,108	318,915	338,785	10,0	169,135	178,353	187,572
quellfähige TM	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,000	0,000
Netzwerkbildner	7,2	-24,373	-22,889	-20,754	36,2	-154,885	-146,019	-137,153
einw. Netzwerkwan- dler	1,2	16,846	15,994	14,769	5,9	104,774	99,684	94,594
Zwischenoxide	0,2	2,593	2,433	2,203	1,0	16,503	15,548	14,593
Verunreinigungen	0,2	1,989	1,989	1,989	0,8	11,051	11,051	11,051
organischer Anteil	0,1	5,519	5,012	4,282	0,5	38,809	35,658	32,507
spez. äußere OF	0,6	40,725	42,568	45,220	0,6	44,901	47,348	49,795
Brenntemperatur	-	2,380	3,587	6,470	-	2,219	3,623	5,914
y_{gemessen} [N/mm ²]		15,09	17,64	20,13	y_{gemessen}	24,97	26,07	31,74
y_{Reg} [N/mm ²]		10,19	12,66	17,37	y_{Reg}	22,34	26,45	31,46

Die verbleibenden Glasbestandteile verhalten sich analog der Netzwerktheorie (Anlage 4-5). Das bedeutet, dass die Netzwurkbildner das Glasnetzwerk stabilisieren und somit im Scherben magernd wirken (negative Festigkeitsanteile). Im Gegensatz dazu lösen Netzwurkwandler das Glasnetzwerk auf, was infolge der entstehenden Glasschmelze zunächst zur Erhöhung der Scherbenfestigkeiten beiträgt. Zudem wurden sowohl für die Zwischenoxide als auch für vorhandene Verunreinigungen festigkeitssteigernde Beiträge festgestellt. Folglich fördern diese Bestandteile ebenfalls die Bildung der Glasschmelze. Die genannten Zusammenhänge sind jeweils stark abhängig von der Feinheit der Masse und der einwirkenden Brenntemperatur, wobei für die Netzwurkbildner, die Netzwurkwandler und die Zwischenoxide der Einfluss des Aufbereitungsgrades den der Brenntemperatur überwiegt. Das bedeutet, dass die Festigkeitsänderung infolge Glasmehlzugabe vordergründig auf den Feinheitsgrad zurückgeht. Dies erklärt, weshalb beispielsweise in Ton D das Alumoborosilicatglas mit geringem Feinheitsgrad (G3-1) festigkeitsmindernd und mit hohem Aufbereitungsgrad (G3-3) festigkeitssteigernd wirkt (Abbildung 7-4).

Die negativen Festigkeitsanteile der Netzwurkwandler und Zwischenoxide mit steigender Brenntemperatur deuten darauf hin, dass mit steigenden Flüssigphasenanteilen die Sprödigkeit des Scherbens zunimmt, was sich negativ auf die Festigkeiten auswirkt.

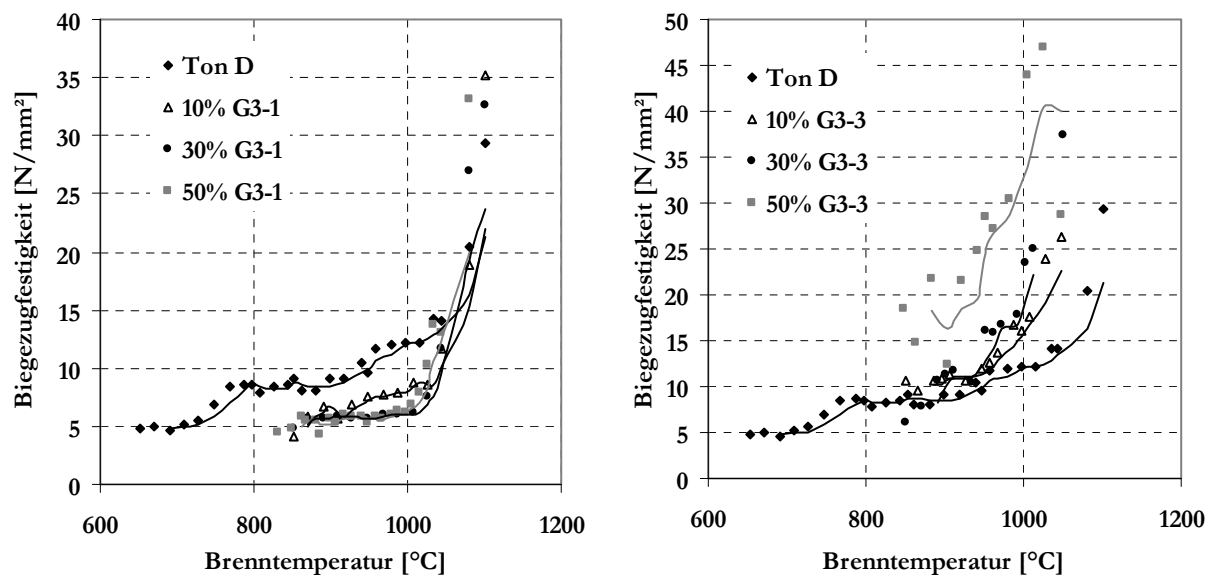


Abbildung 7-4: Biegezugfestigkeiten ohne bzw. mit Zusatz des groben (G3-1) sowie des feinen (G3-3) Alumoborosilicatglases zu Ton D

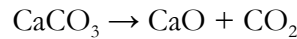
7.2.3 Porositätskennwerte und Gefügeentwicklung

Zur Beurteilung des Glasmehleinflusses auf die Wasseraufnahme nach dem Brand wurde die in Anlage 4-6 angegebene Regressionsfunktion genutzt.

Tabelle 7-12: Einflüsse der signifikanten Variablen x_i auf die Wasseraufnahme nach dem Brand (y) infolge Glasmehlzugabe anhand ausgewählter Beispiele

Wasseraufnahme - Einflüsse der signifikanten unabhängigen Variablen $\sum \beta_i x_i$ [%]								
x_i	A + 10% G2				A + 50% G2			
	Zusammen- setzung	850 °C	900 °C	950 °C	Zusammen- setzung	850 °C	900 °C	950 °C
Quarz	6,3	92,480	108,685	127,707	3,5	80,701	91,856	99,489
Feldspäte	1,8	-1,238	11,725	26,943	1,0	33,832	42,755	48,861
Eisenminerale	0,9	-22,578	-23,792	-25,218	0,5	-12,440	-13,277	-13,849
Carbonate	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,000	0,000
Kaolinit	64,8	104,218	138,867	179,542	36,0	134,352	158,205	174,525
Glimmer	4,5	-20,286	-39,031	-61,035	2,5	-57,937	-70,841	-79,670
quellfähige TM	11,7	-70,198	-112,313	-161,752	6,5	-140,230	-169,222	-189,059
Netzwerkbildner	7,0	46,888	50,738	55,258	34,9	264,168	288,023	304,344
einw. Netzwerkwandler	1,7	-21,705	-24,199	-27,127	8,3	-139,259	-154,712	-165,285
zweiw. Netzwerkwandler	1,2	-16,883	-17,791	-18,857	6,1	-83,722	-89,350	-93,200
Zwischenoxide	0,1	-0,894	-1,024	-1,178	0,4	-6,403	-7,214	-7,768
Verunreinigungen		-1,864	-1,964	-2,081	0,3	-9,241	-9,862	-10,287
organischer Anteil	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,000	0,000
spez. äußere OF	0,7	-50,343	-53,052	-56,231	0,5	-36,714	-39,182	-40,870
Brenntemperatur	-	-1,820	-2,883	-4,947	-	-1,697	-3,000	-4,432
y_{gemessen} [%]		20,62	19,79	16,52	y_{gemessen}	7,59	3,88	0,36
y_{Reg} [%]		18,89	17,08	14,14	y_{Reg}	8,52	7,30	5,91
x_i	D + 10% G4				D + 50% G4			
	Zusammen- setzung	900 °C	950 °C	1000 °C	Zusammen- setzung	900 °C	950 °C	1000 °C
Quarz	33,5	771,719	867,253	959,040	19,5	381,725	435,154	499,485
Feldspäte	6,3	186,828	237,130	285,460	3,5	56,329	83,179	115,508
Eisenminerale	0,9	-23,924	-25,271	-26,565	0,5	-13,189	-13,907	-14,773
Carbonate	18,1	-516,850	-583,083	-646,719	10,1	-242,430	-277,939	-320,695
Kaolinit	13,5	48,403	56,406	64,096	7,5	20,492	24,764	29,908
Glimmer	17,9	-380,245	-462,909	-542,332	10,0	-138,537	-182,907	-236,332
quellfähige TM	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,000	0,000
Netzwerkbildner	7,2	57,258	61,681	65,931	36,2	271,410	292,659	318,245
einw. Netzwerkwandler	1,2	-20,437	-22,416	-24,316	5,9	-92,658	-102,162	-113,605
zweiw. Netzwerkwandler	1,2	-18,052	-19,069	-20,045	6,1	-89,564	-94,446	-100,324
Zwischenoxide	0,2	-2,973	-3,306	-3,627	1,0	-13,001	-14,601	-16,529
Verunreinigungen		-5,233	-5,527	-5,810		-25,962	-27,377	-29,081
organischer Anteil	0,1	-7,518	-8,519	-9,481	0,5	-32,446	-37,447	-43,469
spez. äußere OF	0,6	-44,481	-46,985	-49,391	0,6	-49,042	-51,715	-54,933
Brenntemperatur	-	-3,031	-5,047	-8,238	-	-2,826	-4,612	-8,321
y_{gemessen} [%]		21,85	22,57	22,42	y_{gemessen}	15,54	12,50	4,09
y_{Reg} [%]		24,58	23,45	21,12	y_{Reg}	13,42	11,76	8,20

Die Ergebnisse belegen, dass der Quarz, die Feldspäte, der Kaolinit sowie die Netzbildner der Gläser die Wasseraufnahme der Scherben erhöhen. Alle weiteren Einflussgrößen, darunter auch die Carbonate, führen zur Absenkung der Wasseraufnahme, d. h. zur Verdichtung des Scherbens. Die Wirkung der Carbonate setzt sich aus einem porositätserhöhenden Anteil mit steigendem Feinheitsgrad der Masse und einem porositätssenkenden Anteil mit steigender Brenntemperatur zusammen, wobei letzterer überwiegt. Nach den gegenwärtigen Modellen der Glaschemie führen CaO-Anteile im Glas zur Verringerung von dessen Viskosität (Scholze 1988, Telle 2007a). Daher wird gefolgert, dass das in den vorliegenden Massen nach der Erdalkalicarbonatentsäuerung



entstandene CaO vordergründig mit der Glasschmelze reagiert und nicht über Festkörperreaktionen in neue Mineralphasen eingebunden wird. Die dadurch forcierte Flüssigphasenbildung führt zur Absenkung der Wasseraufnahme infolge der Verdichtung des Scherbens. Erhöhte Flüssigphasenanteile im Scherben infolge Glasmehlzugabe sind durch mikrostrukturelle Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop nachweisbar (Abbildung 7-5). Während der Scherben von Ton D ohne Glasmehl (a) eine poröse, lockere Struktur mit kaum erkennbaren Reaktionssäumen aufweist, ist die Gefügematrix infolge Glasmehlzugabe (b und c) deutlich verglast.

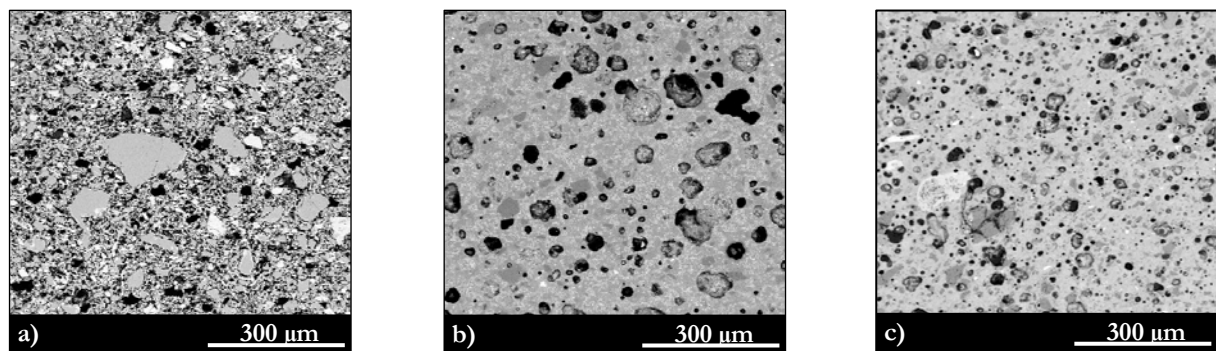


Abbildung 7-5: Mikrostruktur von Ton D ohne Glasmehl (a) sowie mit Zusatz von AES-Glas G1 (b) bzw. Borosilicatglas G3-4 (c) (Mischungsverhältnis 1:1; BT 1000 °C, v_{AH} 2 K/min; SEM-BSE, 15 kV)

Des Weiteren lassen die Mikrostrukturen erkennen, dass die Glasmehle im Scherben zur Bildung von überwiegend kugelförmigen, geschlossenen Poren führen, in deren Zentrum häufig kristalline Phasen abgebildet sind. Dass es sich um vorwiegend geschlossene Poren handelt, bestätigen die für die dargestellten Gefüge mit AES-Glas G1 (b) bzw. Borosilicatglas G3-4 (c) gemessenen offenen Porositäten von 0,44 Vol.-% bzw. 0,18 Vol.-%. Diese Art der Porenbildung ist infolge des Glasmehlzusatzes im carbonatreichen Ton D wesentlich häufiger vorhanden als im kaolinitischen Ton A (Vgl. Abbildung 7-6). Mögliche Ursachen dafür sollen im Folgenden diskutiert werden: Angenommen wird das Vorhandensein einer Glasschmelze, in der unter anderem Gase gelöst vorliegen. Mit steigender Temperatur nehmen die kristallinen Anteile zu, weil Phasen aus der Schmelze auskristallisieren. Da somit der Anteil der flüssigen Phase abnimmt, steigt der Anteil der darin gelösten Gase. Bei Überschreitung der maximalen Löslichkeitskonzentration gelöster Gase treten diese an der Grenzfläche zwischen kristallinen und flüssigen Phasen aus (Boffè et al. 1962). Es wird angenommen, dass die dabei entstehende Porenform und -größe von der Beschaffenheit der umgebenden Matrix, der Viskosität der Schmelze sowie dem Anteil an gelösten Gasen abhängt.

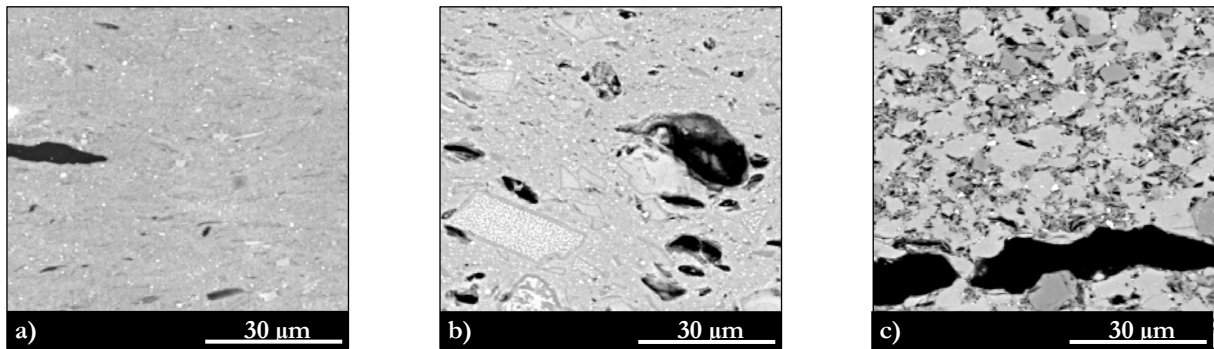


Abbildung 7-6: Mikrostruktur von Ton A ohne Glasmehl (a) sowie mit Zusatz von 30 M.-% AES-Glas G1 (b) bzw. Borosilicatglas 50 M.-% G3-4 (c) (BT 1000 °C, v_{AH} 2 K/min; SEM-BSE, 15 kV)

Aus den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen wird gefolgert, dass in Ton A bei 1000 °C überwiegend Festkörperreaktionen stattfinden (siehe Kapitel 7.1, Abschnitt *Phasenreaktionen*). Demzufolge kann die Matrix als vergleichsweise starr angesehen werden. Demgegenüber wird für Ton D vermutet, dass die darin enthaltenen Carbonate durch das bei der Carbonatentsäuerung frei werdende CaO die Viskosität der Glasschmelze verringern. Weil bei 1000 °C deutlich mehr Schmelzphase vorliegt (Abbildung 7-5), ist zu diesem Zeitpunkt ein weniger starres Gefüge in Ton D wahrscheinlich, weshalb sich entstehende Gase ausdehnen können. Des Weiteren kann angenommen werden, dass bei der Carbonatentsäuerung entstehendes CO_2 teilweise in der Glasschmelze gelöst wird. Somit wäre die Schmelzphase von Ton D infolge Glasmehlzugabe stärker mit Gasen angereichert als die von Ton A. Zudem ist bekannt, dass die Löslichkeit von CO_2 mit steigendem Alkaligehalt der Schmelze zunimmt (Scholze 1988). Das bedeutet, dass die Schmelzphase des alkalihaltigen AES-Glases (Abbildung 7-5, b) höhere Anteile an Gasen enthalten müsste als die Schmelzphase des Borosilicatglases (Abbildung 7-5, c). In der Folge müssten durch das AES-Glas mehr bzw. größere Poren entstehen, was durch die abgebildeten Gefügestrukturen gestützt wird. Zudem ist die Erhöhung der mittleren Porenradien zum einen infolge der alkalihaltigen Glasmehle höher als infolge der Borosilicatgläser und zum anderen in Ton D deutlich höher als in Ton A (Anlage 3-66). Es wird gefolgert, dass die Summe der beschriebenen Faktoren zu den jeweiligen Gefügestrukturen beitragen.

7.2.4 Phasenreaktionen

Die Entwicklung der Mineralphasen infolge Glasmehlzusatzes ist für alle untersuchten Masseversätze in den Anlagen 3-37 bis 3-64 zusammengefasst und den Scherbeneigenschaften gegenübergestellt. Der Zusatz von Glasmehlen führt, vergleichbar zum Gesteinsmehlzusatz, grundsätzlich zu einer höheren Phasenvielfalt der Scherben bei gleichzeitig niedrigeren Sintertemperaturen. Welche Phasen gebildet werden, ist vordergründig von der chemischen Zusammensetzung der Glasmehle und daneben von deren Aufbereitungsgrad sowie der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Tonrohstoffe abhängig. Unabhängig vom jeweiligen Tonrohstoff werden jedoch immer die für carbonatreiche Massen typischen Calcium- und Magnesiumsilicate bzw. deren Mischphasen gebildet (Tabelle 7-13).

Tabelle 7-13: Phasenneubildungen ohne bzw. mit den alkalihaltigen Glasmehlen G1, G2 und G4 sowie den alkalifreien Glasmehlen G3-1, G3-4 und G3-3 jeweils in Abhängigkeit des Aufbereitungsgrades

	ohne Glas	steigender Aufbereitungsgrad			steigender Aufbereitungsgrad		
		G1	G2	G4	G3-1	G3-4	G3-3
Ton A	Hem Mul Sp Ps	Hem Ps Cr Wol Ne D	Hem Ps Cr Wol Ne D	Hem Ps Cr Wol Ne D En Ep	Hem Mul Sp Cr	Hem Mul	Hem Mul Ak
Ton B	Hem	Hem Cr Wol D	Hem Cr Wol D		Hem Cr Sp		
Ton C	Hem Ri Sp (Ge _{bis} 1000°C)	Hem Cr D (Ne _{bis} 1000°C)	Hem Cr D (Ne _{bis} 1000°C)		Hem Cr D		
Ton D	Hem D (Ge _{bis} 1000°C)	(Hem _{bis} 30%) (Ge _{bis} 30%/850°C) D Wol Cr	(Hem _{bis} 30%) (Ge _{bis} 30%/850°C) D Wol Cr	(Ge _{bis} 900°C) D And Ant Cr Wol En Ne	Hem (Ge _{bis} 950°C) (Cr _{ab} 50%/1000°C) D	Hem D Ant Cr En And Mul Wol	D Ant Cr En Es And Wol

Im kaolinitischen Ton A, dessen dichtgebrannter Scherben vordergründig durch die Bildung von Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), Spinell (MgAl_2O_4) und röntgenamorphen Phasen gekennzeichnet ist, werden infolge der alkalihaltigen Glasmehle G1, G2 und G4 die Mineralphasen Cr (Cristobalit SiO_2), Wol (Wollastonit CaSiO_3), D (Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Ne (Nephelin $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) sowie ausschließlich durch G4 die Phasen En (Enstatit MgSiO_3) und Ep (Epidot $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$) gebildet (Tabelle 7-13). Demgegenüber führt der Zusatz von Alumoborosilicatglas lediglich zur zusätzlichen Bildung von Cristobalit (G3-1) bzw. Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; G3-3).

Weiterhin wurden nach Zusatz von jeweils 50 M.-% der alkalihaltigen Glasmehle (G1, G2 und G4) in den bei 900 °C dichtgebrannten Scherben Primärminerale (hier Illit) nachgewiesen (Abbildung 7-7). Gleichzeitig waren bei dieser Brenntemperatur Mullit und Spinell, die in Ton A ohne Glasmehl die Sinterung anzeigen, nicht vorhanden. Daraus wird gefolgert, dass die Sinterung der Scherben infolge der alkalihaltigen Glasmehle ohne Beteiligung der Tonmatrix abläuft und allein durch die Glasschmelze initiiert wird. Dies erklärt, weshalb beispielsweise Illit und Cristobalit nebeneinander vorliegen.

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (Abbildung 7-7) verdeutlichen zudem, dass die Art und die Menge der gebildeten Phasen mit der chemischen Zusammensetzung und dem Feinheitsgrad der Glasmehle korreliert. Mit höherem Feinheitsgrad ist der Anteil kristalliner Phasen bei gleicher Brenntemperatur erhöht bzw. der Anteil amorpher Phasen (AmP) gesenkt.

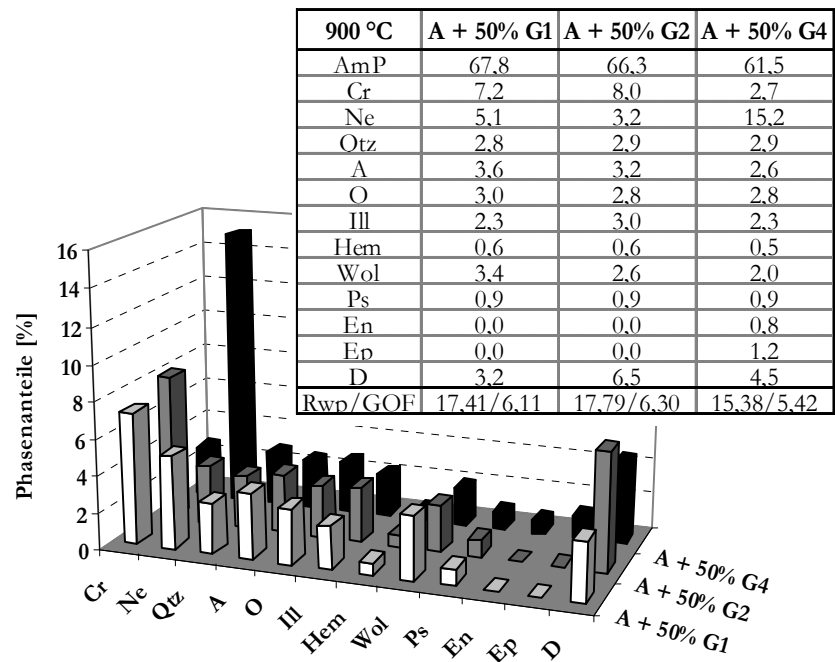


Abbildung 7-7: Phasenanteile infolge alkalihaltiger Glasmehle in Ton A (Mischungsverhältnisse 1:1; BT 900 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20 M.-% CaF_2 , Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), Ill (1 -1 -1), Wol (0 0 2))

Das kann damit erklärt werden, dass infolge der größeren spezifischen Oberfläche sowohl die Bildung flüssiger Phasen als auch die Keimbildung und Kristallisation zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Die Anteile amorpher Phasen im Brenntemperaturbereich zwischen 800 °C und 900 °C sinken für alle Glasmehlversätze von Ton A mit steigender Brenntemperatur ab. Weil kein Mullit gebildet wird, d. h. keine Ausscheidung einer kristallinen Phase aus röntgenamorphen Tonmineralmetaphasen (Metakaolinit) stattfindet, bestätigt dies die Bildung der sekundären Phasen durch Kristallisation aus der Glasschmelze. Ein weiterer Indikator für die Anwesenheit von Schmelzphasen ist die Abnahme des Quarzanteils mit steigender Brenntemperatur, die für die Glasmehle G1, G2 und G4 bereits bei Brenntemperaturen zwischen 800 °C und 900 °C zu verzeichnen ist (Anlagen 3-38, 3-40 und 3-45). Weil nur die Glaspartikel flüssige Phasen bilden, wird gefolgert, dass die Quarzauflösung an der Grenzfläche Quarz-Glas beginnt.

Zudem belegen mikrostrukturelle Gefügeuntersuchungen im REM, dass Wollastonit ausschließlich im Bereich der Glaspartikel in Form von langen Nadeln kristallisiert (Abbildung 7-8). Die Kristalle scheinen von gestörten Glasbereichen, d. h. vom Glaspartikelrand sowie von Rissen auszugehen, welche bereits vor dem Brand entstanden sind (Vgl. Abbildung 6-22 und Abbildung 6-23). Weil dort infolge der Glasauflösung im alkalischen Milieu des Tons Natriumionen angereichert sind (Vgl. Kapitel 1.1.1, Abschnitt *Einflüsse infolge Kationenaustausch und chemischer Prozesse*), kann davon ausgegangen werden, dass Schmelzphasen in diesen Bereichen zuerst entstehen. Die als natriumreiche Glasschmelze identifizierten Bereiche erscheinen als dunkler schattierte Zonen, die ebenfalls um die Glaspartikel als Reaktionssäume abgebildet werden. Weiterhin sind im REM schwammartig ausgebildete Phasen sichtbar, die als Mg-Ca-Silicate (Diopsid) identifiziert wurden.

Die in der Abbildung 7-8 (rechts) hell erscheinende Phase wurde mittels EDX-Analyse als Na-Ca-Silicat der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ (Devitrit) identifiziert, welches bereits durch Pontikes et al. (2007) in glashaltigen keramischen Scherben nachgewiesen worden war. Weil jedoch Devitrit nach den gegenwärtigen Modellen als nadelig bis pinselförmig beschrieben wird (Scholze 1988, Vogel 1992, Pontikes et al. 2007), ist nicht sicher, ob es sich hierbei tatsäch-

lich um Devitrit handelt. Röntgenographisch wurde kein Na-Ca-Silicat nachgewiesen. Hier sind weiterführende Untersuchungen beispielsweise bei tieferen Temperaturen erforderlich.

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde weiterhin nachgewiesen, dass durch Zusatz von G4 zu Ton A zusätzlich die Mineralphasen Enstatit und Epidot gebildet werden, was auf dessen höhere MgO- und Fe₂O₃-Anteile zurückgeführt werden kann. Weil bei der Bildung von Epidot gleichzeitig CaO gebunden wird, sind die Diopsidanteile in dieser Masse geringer (Abbildung 7-7).

Widersprüchlich scheint zunächst, dass das Glasmehl G4, welches den geringsten Na₂O-Gehalt der drei Glasmehle aufweist, die höchsten Nephelinanteile bildet. Nephelin ((K,Na)AlSi₃O₈) stellt die einzige der sekundär gebildeten Mineralphasen dar, die Na₂O bindet. Weil gleichzeitig geringere Cristobalitanteile bei etwa gleich hohen Quarzanteilen vorliegen, wird gefolgert, dass bei Vorhandensein einer ausreichend großen Menge Na₂O die Nephelinbildung gegenüber der Cristobalitbildung bevorzugt abläuft. Da das Glasmehl G4 im ungebrannten Zustand die höchsten Anteile an Natriumionen in Wasser freisetzt (siehe Kapitel 1.1.1), wird weiterhin gefolgert, dass die Wirkung der Glasmehle im ungebrannten Zustand die beim Brand gebildeten Mineralphasen und folglich die Scherbeneigenschaften maßgeblich beeinflusst. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass die Bildung von Akermanit (Ca₂MgSi₂O₇) ausschließlich bei Zusatz des feinsten Borosilicatglases G3-3, welches in Wasser die höchsten Anteile an Magnesiumionen freisetzt, stattfindet.

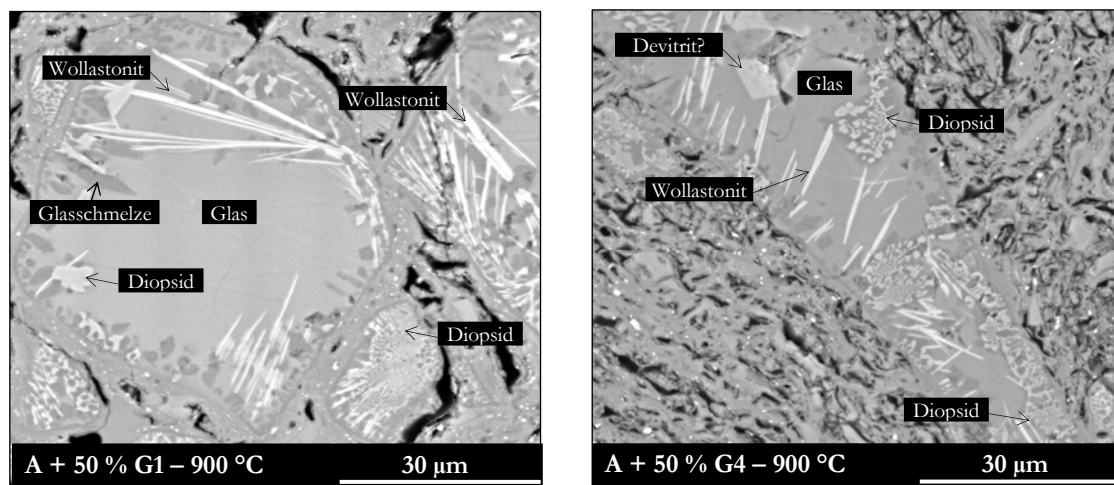


Abbildung 7-8: Mikrostruktur und Sekundärmineralphasen infolge Glasmehlzugabe zum Ton A (Mischungsverhältnis Ton : Glas 1:1; li G1, re G4; BT 900 °C, v_{AH} 2 K/min; SEM-BSE, 15 kV)

Der Nachweis von Nephelin in den vorliegenden Untersuchungen bestätigt Ergebnisse von Pontikes et al. (2007), die Nephelin bei Glasmehlzusatz zu calciumarmen Tonen detektierten. Weiterhin besteht nach Pontikes et al. (2007) der Einfluss der Partikelgrößenverteilung des Glases im schnelleren Ablauf von Sintervorgängen bei feineren Glasparkeln und somit in der Intensivierung der Phasenkristallisation aus der Schmelze. Die Bildung neuer Phasen infolge eines höheren Feinheitsgrades der Gläser beschrieben Pontikes et al. (2007) nicht. Die vorliegende Arbeit erweitert die gegenwärtigen Modelle dahingehend, dass mit höherem Feinheitsgrad der verwendeten Glasmehle neben der Intensivierung des Sinterprozesses die Bildung neuer Phasen, z. B. die Bildung von Akermanit infolge von G3-3 in Ton A, möglich ist.

Im carbonatreichen Ton D, dessen optimal gebrannter Scherben vordergründig durch Festkörperreaktionen unter Beteiligung der Carbonate gebildet wird, führt der Zusatz der alkalihaltigen Glasmehle (G1, G2 und G4) neben Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) als Intermediärphase und Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) zur zusätzlichen Bildung von Wollastonit (CaSiO_3) und Cristobalit (SiO_2) sowie ausschließlich infolge G4 zur Bildung von Enstatit (MgSiO_3), Andesin ($(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$), Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Nephelin ($(\text{K,Na})\text{AlSiO}_4$). Im Gegensatz zu Ton A resultiert hier auch der Zusatz der feinaufbereiteten Borosilicatgläser (G3-3 und G3-4) in einer verstärkten Bildung sekundärer Mineralphasen in Form von Anorthit, Andesin, Cristobalit, Enstatit, Wollastonit, Esse-neit ($\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$) und Mullit (Tabelle 7-13).

Die röntgenamorphen Phasen (AmP) sind infolge des Glasmehlzusatzes deutlich höher als in Ton D ohne Glasmehl, bilden jedoch ein brenntemperaturabhängiges Minimum aus. Das bedeutet, dass die Bildung der kristallinen Phasen in Abhängigkeit der einwirkenden Brenntemperatur ein Maximum aufweist. Nach Tammann (1926, 1933) sind für die Kristallisation aus Glasschmelzen vordergründig die Keimbildung und die Kristallisationsgeschwindigkeit maßgebend. Beide nehmen mit sinkender Temperatur zunächst zu, weil dann die dabei entstehende Wärme leichter abgeführt werden kann. Gleichzeitig wird mit sinkender Temperatur die Viskosität der Schmelze verringert, weshalb bei weiterer Temperaturverringerung sowohl die Keimbildung als auch die Kristallisationsgeschwindigkeit wieder abnehmen. Infolgedessen weisen beide (bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen) ein Maximum auf (Scholze 1988), was zur Bildung maximaler kristalliner Anteile bei bestimmten Temperaturen führt. Weil zudem mikrostrukturelle Untersuchungen eine deutlich verglaste Matrix infolge Glasmehlzugabe zu Ton D belegen (Abbildungen 6-30 und 6-34), wird gefolgert, dass die nachgewiesenen kristallinen Phasenneubildungen aus der Schmelzphase auskristallisieren.

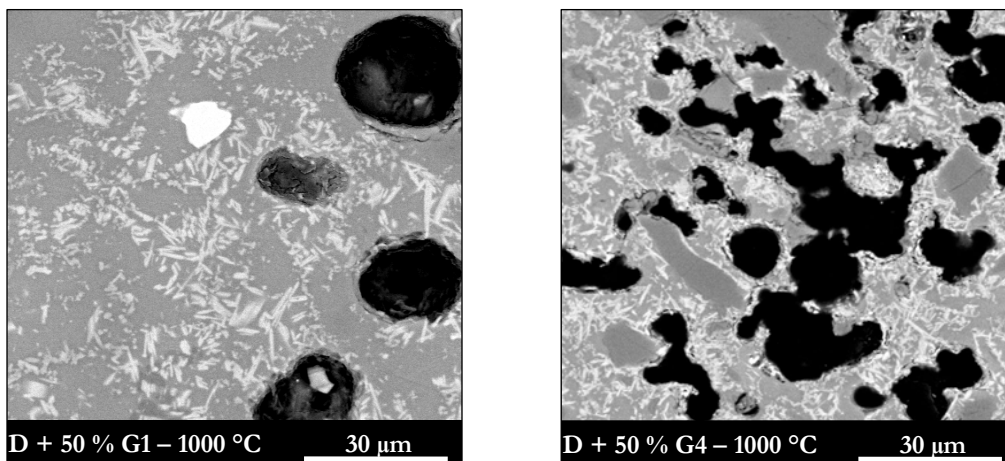


Abbildung 7-9: Mikrostruktur infolge Glasmehlzugabe zu Ton D (Mischungsverhältnis Ton : Glas 1:1; li G1, re G4; BT 1000 °C, v_{AH} 2 K/min; SEM-BSE, 15 kV)

Des Weiteren lässt die Mikrostruktur des carbonatreichen Tons D infolge Glasmehlzugabe erkennen, dass der Wollastonit im Gegensatz zu Ton A in Form kleiner, über die gesamte Matrix verteilter Nadeln kristallisiert (Abbildung 7-9). Dies wird darauf zurückgeführt, dass im Ton Carbonate in feinstverteilter Form vorlagen. Es wird angenommen, dass das während der Erdalkali-carbonatentsäuerung entstandene CaO nicht durch Festkörperreaktionen zur Bildung neuer Phasen führte, sondern infolge der Viskositätsverringerung vorhandener Glasschmelzen zur Ver-

flüssigung der Matrix (Vgl. dieses Kapitel, Abschnitt *Scherbenfestigkeit*). Weil die gebildete Schmelzphase infolge der Quarzauflösung zudem reich an SiO_2 ist, kann daraus Wollastonit kristallisieren (Anlagen 3-62 und 3-63).

Die Quarzauflösung durch die Glasschmelze bei Temperaturen ab $> 900^\circ\text{C}$ stellt einen wesentlichen Unterschied der glashaltigen gegenüber konventionellen keramischen Massen dar, in denen Quarz unterhalb 1200°C nicht nennenswert reagiert (Lundin 1959, Telle 2007a).

Des Weiteren wurde in den vorliegenden Untersuchungen festgestellt, dass mit höherem Glasanteil mehr Cristobalit gebildet wird (Anlage 3-63). Weil bei konstantem Glasanteil und steigender Brenntemperatur zwar die Quarzauflösung fortschreitet, jedoch die Cristobalitanteile etwa konstant bleiben, wird gefolgert, dass Cristobalit aus der Schmelze des Glases kristallisiert und keine Folge der Quarzauflösung ist. Die gegenwärtigen Modelle beschreiben für konventionelle keramische Massen ohne Glaszusatz, dass sich Cristobalit erst bilden kann, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit des Quarzes geringer wird als die Umwandlungsgeschwindigkeit des Quarzes in Cristobalit. Nach Miels & Zografou (1967) entsteht Cristobalit an inneren Gefügeoberflächen des Quarzes, die nicht mit der Schmelze in Berührung kommen (Telle 2007a). Demgegenüber wird von Schüller (2007) beschrieben, dass durch den Zusatz von Kalk zu Steingutmassen die Umwandlung von Quarz in Cristobalit beschleunigt wird.

Im Gegensatz zu Ton A, in dem alle alkalihaltigen Glasmehle zur Bildung von Nephelin führten, wurde in Ton D lediglich infolge des alkalihaltigen Glasmehls G4 Nephelin $((\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ detektiert. Um zu überprüfen, in welchem Maß die durch die Glasmehle in die Versätze eingebrachten Ionen in kristallinen Phasen gebunden werden, erfolgte die Bestimmung der wasserlöslichen Salze ausgewählter Scherben. Die maximal zulässigen Klassengrenzwerte für den Gehalt an aktiven löslichen Salzen sind für die Ionen $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ sowie Mg^{2+} in der DIN EN 771-1 geregelt (s. Anlage 3-67). Bei einem vollständigen Schutz gegen das Eindringen von Wasser bestehen keine Anforderungen an die Erzeugnisse (Klasse S0). Die Anforderungen hinsichtlich des maximal zulässigen Mg^{2+} -Gehaltes sind für jede Beanspruchungsklasse erfüllt. Für den bei 990°C gebrannten Versatz $A+10\text{M.}\%G4$ werden auch die Grenzwerte für $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ nicht überschritten, was den Einsatz im Außenbereich ermöglicht. Bei geringeren Brenntemperaturen oder höheren Glasmehlanteilen wird der Grenzwert der Klasse S2 von 0,06 % überschritten.

Gleichzeitig liegen dann auch Sulfatgehalte von 0,12 M.-% bzw. 0,11 M.-% vor, was kritisch hinsichtlich der Bildung von Thenardit (Na_2SO_4) zu bewerten ist. Unter Einwirkung von Feuchtigkeit ist die Hydratation von Thenardit unter Bildung von Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) wahrscheinlich, die mit einer deutlichen Volumenvergrößerung einhergeht und zur Gefügezerstörung führen kann bzw. zu Ausblühungen auf der Ziegeloberfläche führt.

Gleiches gilt für die Glasmehlversätze des carbonatreichen Tons D. Dieser kann jedoch aufgrund dessen vordergründiger Verwendung für Hintermauerziegel in die Klasse S0 eingestuft werden, für die nach DIN EN 771-1 keine Anforderungen hinsichtlich wasserlöslicher Ionen gelten.

Tabelle 7-14: Gehalte der wasserlöslichen Ionen im Scherben [M.-%]

	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
A + 10 M.-% G4 – 900 °C	0,11	0,002	0,01	0,12
A + 10 M.-% G4 – 990 °C	0,03	0,005	0,03	0,04
A + 50 M.-% G4 – 900 °C	0,11	0,004	0,06	0,11
D + 10 M.-% G4 – 830 °C	0,30	0,008	0,20	0,29
D + 10 M.-% G4 – 1030 °C	0,20	0,006	0,11	0,20

7.2.5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen, dass die Wirkung von Glasmehlen in silicatkeramischen Massen signifikant durch den jeweils verwendeten Tonrohstoff beeinflusst wird. In Abhängigkeit des Carbonatanteils des Tons lassen sich zwei verschiedene stoffliche Modelle für die Wirkung von Glasmehlen ableiten.

Die Ausgangsbasis für das Verhalten der Glasmehle im Sinterprozess ist in beiden Modellen der chemische Angriff der Glasmehle und deren Lösung durch das alkalische Milieu des Tons. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und des Aufbereitungsgrades der Glasmehle werden zunächst die leicht löslichen Alkali- und Erdalkalitionen sowie im weiteren Verlauf Kieselsäureanionen aus dem Glasnetzwerk gelöst. Dieser Prozess wird durch steigende Al₂O₃-Anteile im Glas behindert. Die Lösung von Natriumionen aus dem Glas führt im ungebrannten Zustand zunächst zur gerichteten Anlagerung vorhandener Tonmineralteilchen um die Glaspartikel (Abbildung 6-35a).

Durch Temperaturerhöhung während des Brandes über die Transformationstemperatur des Glases hinaus werden im *kaolinitischen, carbonatarmen Ton A* die Glaspartikel geschmolzen, während die umgebende Matrix infolge der hohen Kaolinitanteile bis in hohe Temperaturbereiche keine den Sinterprozess anzeigende Phasenumwandlungen erfährt (Abbildung 7-10 b). Flüssige Phasen entstehen zuerst in natriumreichen Randbereichen und in Rissen der Glaspartikel. Entsprechend der Glaszusammensetzung sind in der Glasschmelze Metallkationen und Kieselsäureanionen gelöst. Zudem geht an der Grenzfläche Quarz-Glas der Quarz ebenfalls in Lösung. Bei Temperaturabsenkung erfolgt im weiteren Verlauf die Kristallisation von langnadeligem Wollastonit, Cristobalit und Diopsid sowie von untergeordneten Phasen wie Enstatit, Epidot und Akermanit (Abbildung 7-10 c). Die Bildung von Nephelin vollzieht sich an der Grenzfläche Glas-Kaolinit und ist abhängig von der Vorschädigung des Glases, d. h. von der Konzentration gelöster Natriumionen. Über die Bildung des Nephelins wird der Verbund der Glaspartikel mit der umgebenden Matrix erreicht, was zur Erhöhung der Scherbenfestigkeit beiträgt. Im dichten Scherben, der in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung, des Aufbereitungsgrades und der Zugabemenge des Glases bereits bei 900 °C erreicht werden kann, liegen Primärmineralphasen des Tons (Illit) und Sekundärmineralphasen aus der Glasumwandlung (Cristobalit) nebeneinander vor. Demgegenüber werden die Sekundärmineralphasen Mullit und Spinell, die für den Sinterprozess von Kaoliniten charakteristisch sind, nicht gebildet.

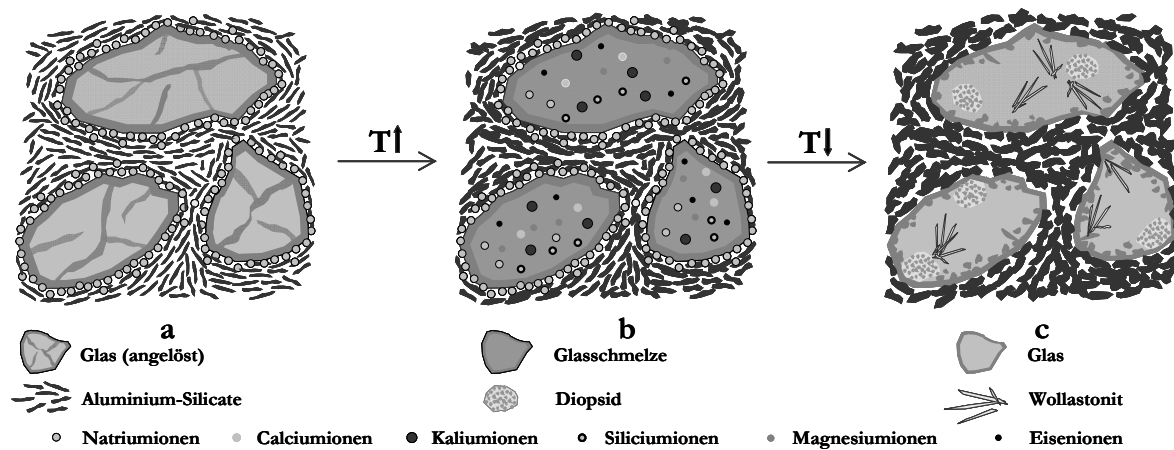


Abbildung 7-10: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von Glasmehlen im kaolinitischen, carbonatarmen Ton A

Im *carbonatreichen* Ton D führt die Temperaturerhöhung während des Brandes neben der Glasschmelze zur Erdalkalicarbonatentsäuerung unter Bildung von CaO und CO_2 (Abbildung 7-11 b). Während CaO die Viskosität der vorhandenen Glasschmelze verringert und somit eine Verflüssigung der gesamten Tonmatrix über den Bereich der Glaspartikel hinaus bewirkt, wird mit steigendem Alkaligehalt des Glases mehr CO_2 in der Glasschmelze gelöst (Abbildung 7-11 c). Infolge der Temperaturabsenkung kristallisieren entsprechend der chemischen Zusammensetzung und des Aufbereitungsgrades des Glases vordergründig Wollastonit, Cristobalit und Diopsid sowie weitere Mg-, Na-, Ca-Aluminatsilicate bzw. deren Mischphasen (Abbildung 7-11 d). Weil infolge dieser Prozesse CaO in feinstverteilter Form in der Schmelze vorliegt, kristallisiert Wollastonit im Gegensatz zum kaolinitischen Ton in kleinen, über die gesamte Matrix verteilten Kristallen. Zudem geht die Bildung kristalliner Phasen mit der Verminderung des Anteils flüssiger Phasen einher, was in der Konzentrationserhöhung der darin gelösten Gase resultiert. Bei Überschreitung der maximalen Löslichkeitskonzentration gelöster Gase treten diese an der Grenzfläche von kristallinen und flüssigen Phasen unter Bildung von überwiegend kugelförmigen, geschlossenen Poren aus.

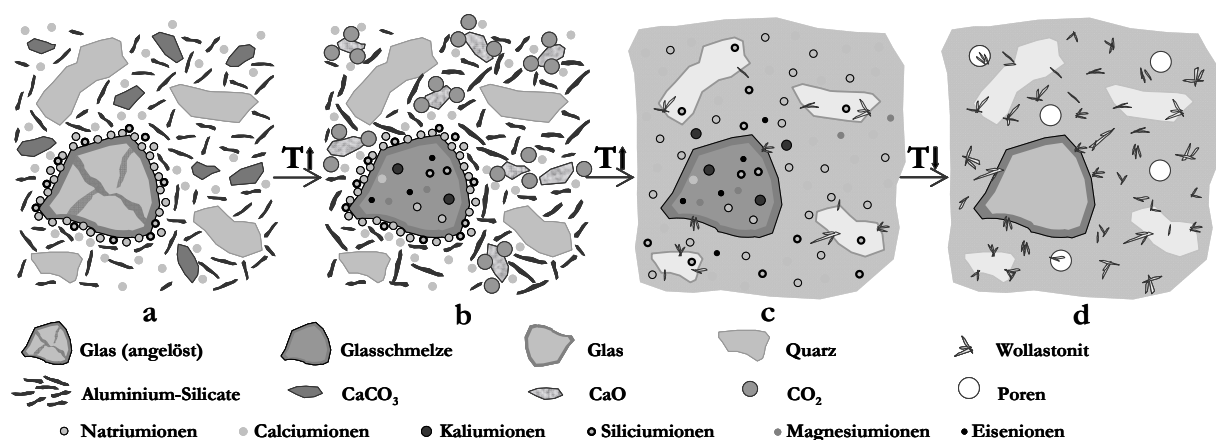


Abbildung 7-11: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von Glasmehlen im carbonatreichen Ton D

Der Einsatz von Glasmehlen führte in den vorliegenden Untersuchungen zu einer deutlichen Verringerung der zur Scherbenbildung erforderlichen Brenntemperaturen bei gleichzeitig höheren Scherbenfestigkeiten und einhergehender Verdichtung. Der Anteil geschlossener Poren wird durch Glasmehle deutlich erhöht. Welchen Einfluss die genannten Zusammenhänge auf die Wärmeleitfähigkeit von Hintermauerziegeln ausüben, sollte weiterführend untersucht werden. Auch das Verhalten der Glasmehle bei gleichzeitiger Porosierung des Scherbens durch konventionelle Porosierungsstoffe wäre interessant. Es wird angenommen, dass sich Stegdicken von Hintermauerziegeln aufgrund der festigkeitssteigernden Wirkung der Glasmehle bei gleichzeitig verringerter Wärmeleitfähigkeit des Scherbens infolge erhöhter Anteile an geschlossenen Poren weiter reduzieren lassen.

Die keramische Industrie als energieintensiver Industriezweig wird sich auch künftig maßgeblich mit Überlegungen zur Energieeinsparung und zur Materialeffizienz beschäftigen. Rohstoffseitige Maßnahmen zur Energieeinsparung durch den Einsatz von Sekundärrohstoffen, wie sie in der vorliegenden Arbeit betrachtet wurden, sind jedoch nur dann ökologisch sinnvoll, wenn die insgesamt bewegten Materialströme (einschließlich Energien für Transporte, Aufbereitung usw.) reduziert werden. Die Methode der Materialintensitätsanalyse liefert ein Maß, mit dem Umweltbelastungsintensitäten von Wirtschaftsleistungen durch den spezifischen Verbrauch von Ressourcen abgeschätzt werden können. In diesem Kapitel werden die Materialintensitäten für die Herstellung von Ziegelerzeugnissen unter Einsatz von Sekundärrohstoffen in Form von Gesteins- und Glasmehlen exemplarisch an einem Beispiel ermittelt.

8.1 Prozessketten infolge des Einsatzes von Sekundärrohstoffen zur Herstellung keramischer Erzeugnisse

Die Darstellung der Prozessketten ist eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung einer Materialintensitätsanalyse. In der vorliegenden Arbeit wird auf bereits ermittelte und veröffentlichte Materialintensitäten zur Herstellung keramischer Erzeugnisse zurückgegriffen (s. Kapitel 3.3 bzw. Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie 2003) und diese für den Einsatz von Sekundärrohstoffen modifiziert. Aus diesem Grund wird auf die ausführliche Beschreibung des technologischen Gesamtprozesses verzichtet. Es erfolgt lediglich eine Erläuterung der Teilprozesse, die durch den Einsatz von Sekundärrohstoffen beeinflusst werden. Eine ausführliche Beschreibung angewandter technischer Prozesse und Verfahren zur Herstellung keramischer Erzeugnisse findet sich in Rentz et al. (2001).

Die Prozesskette zur Herstellung keramischer Erzeugnisse unter Verwendung von Sekundärrohstoffen ist schematisch in Abbildung 8-1 dargestellt. In Abhängigkeit der Art von (Sekundär-)Rohstoff und herzustellendem Erzeugnis greifen Sekundärrohstoffe auf unterschiedliche Weise in diese Prozesskette ein. Die folgenden Überlegungen sind zur Berücksichtigung aller auftretenden Stoffströme erforderlich (s. Tabelle 8-1):

1) Anfallort

In Abhängigkeit davon, wo das Sekundärmaterial anfällt, können zusätzliche Transportaufwendungen entstehen, was vor allem bei Ersatz des Eigentonteils zu berücksichtigen ist. Sollen Fremdtone durch Sekundärmaterial ersetzt werden, lassen sich entstehende Transportaufwendungen ganz oder zum Teil ausgleichen.

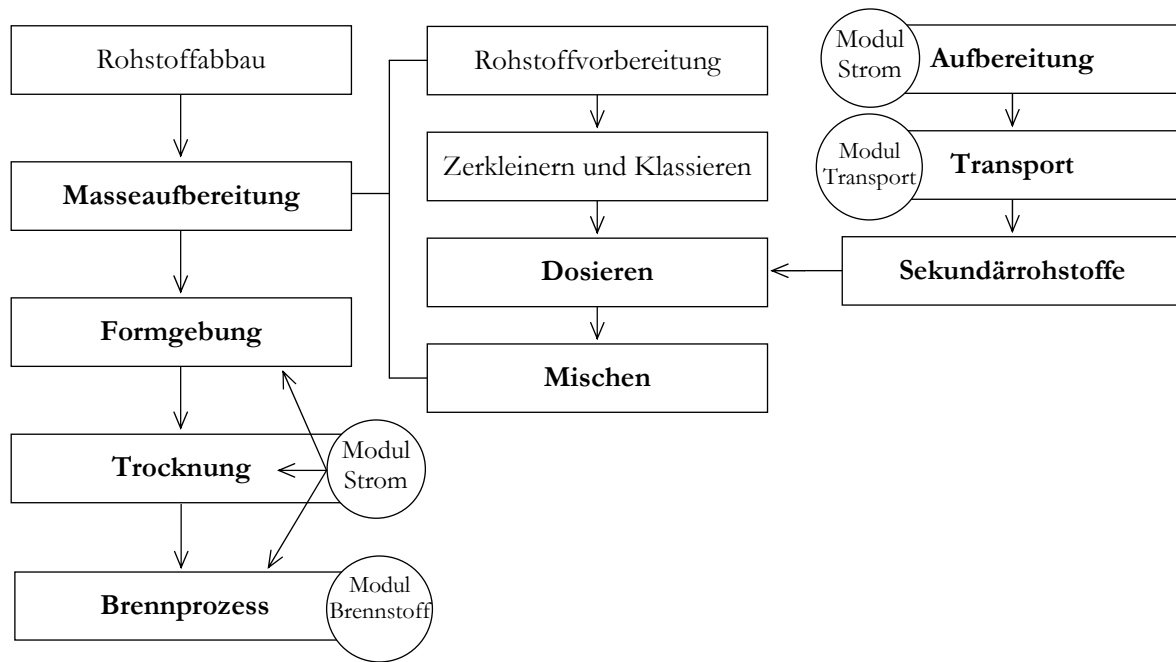


Abbildung 8-1: Prozesskette zur Herstellung keramischer Erzeugnisse unter Verwendung von Sekundärrohstoffen (in Anlehnung an Krause et al. 1986 und Rentz et al. 2001)

2) Korngröße des Sekundärrohstoffes

In Abhängigkeit davon, ob das Material als Filtermaterial, Unterkorn (z. B. beim Gesteinsabbau), Bruch (z. B. bei der Glasherstellung oder beim Glasrecycling) oder während der Glasbearbeitung als Schleifrückstand anfällt, liegen unterschiedliche Korngrößenverteilungen vor. Diese können eine Aufbereitung (Sortierung, Siebung, Mahlung) des Materials erforderlich machen, was einen zusätzlichen energetischen Aufwand bedeutet.

3) Feuchtigkeitsgehalt

Fällt ein Material als Schlamm an, kann dessen Feuchtigkeit auf den Anmachwasserbedarf der Masse angerechnet werden. Bei Stäuben wird unter Umständen zusätzliches Wasser benötigt.

Tabelle 8-1: Beeinflussung von Erzeugniseigenschaften und Prozessschritten durch den Einsatz von Sekundärrohstoffen

Kennwert des Sekundärrohstoffes	Beeinflussung von	
	Erzeugniseigenschaft	Prozessschritt
Anfallort	-	Transport
Anfall als Staub / Bruch (Korngrößenverteilung)	-	Aufbereitung, (Transport)
Anfall als Staub / Schlamm (Feuchtigkeitsgehalt)	-	Anfeuchten, Trocknung
chemische bzw. chemisch-mineralogische Zusammensetzung sowie Partikelgrößenverteilung	Anmachwasserbedarf	Anfeuchten, Trocknung
	Rheologie	Formgebung
	Trocknungsverhalten	Trocknung
	Trockenbiegefestigkeiten	innerbetrieblicher Transport
	Scherbeeigenschaften	Brand

4) Chemische bzw. chemisch-mineralogische Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wirkmechanismen industrieller Sekundärrohstoffe in keramischen Massen untersucht. Diese lassen sich auf die chemisch-mineralogische (Tone und Gesteinsmehle) bzw. chemische (Glasmehle) Zusammensetzung sowie auf die Partikelgrößenverteilung zurückführen. In Abhängigkeit der Wirkmechanismen werden Anmachwasserbedarf, rheologisches Verhalten, Trocknungsverhalten, Trockenfestigkeiten und Scherbeneigenschaften auf unterschiedliche Weise und in unterschiedlichem Maß beeinflusst. Auf der Basis dieser Kenntnisse kann die Beeinflussung einzelner Prozessschritte abgeleitet werden (s. Tabelle 8-1):

Ein veränderter Anmachwasserbedarf nimmt Einfluss auf den Wasserbedarf zur Herstellung sowie auf die daraus resultierende Trocknungsenergie. Werden infolge von Zusatzstoffen die rheologischen Eigenschaften verändert, ergeben sich Einflüsse auf die notwendige Energie zur Formgebung. Die Beeinflussung des Trocknungsverhaltens kann zu veränderten Trocknungsdauern und infolgedessen zu veränderten Trocknungsenergien führen. Zudem resultiert der Einfluss der Sekundärrohstoffe auf die Scherbeneigenschaften in der Veränderung des Brennregimes, was wiederum den notwendigen Brennenergiebedarf beeinflusst.

Die genannten Einflüsse und Wirkungen des Einsatzes von Sekundärrohstoffen lassen sich nicht pauschal angeben. Vielmehr ist es notwendig, Materialintensitätsanalysen für jeden Anwendungsfall durchzuführen. Im Folgenden wird ein Beispiel vorgestellt.

8.2 Beispiel: Herstellung von dichten keramischen Erzeugnissen für den Außenbereich unter Einsatz des Diabasmehles S2

8.2.1 *Veränderte Prozessketten und Datenerhebung*

Massebestandteile

Zur Herstellung von dichten keramischen Erzeugnissen für den Außenbereich (z. B. Klinker) kommen vordergründig kaolinitische Tone (hier Ton A) zum Einsatz. Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung von Ton A wurden in den vorliegenden Untersuchungen bestimmt und sind im Kapitel 4.1.1 beschrieben sowie in Anlage 1-1 zusammengefasst.

Das Diabasmehl S2 fällt als Unterkörnung beim Gesteinsabbau für Gesteinskörnungen (für Beton / Asphalt, Tragschichten im Straßenbau, Splitt, Sand, Schotter) an. Charakteristische Kennwerte wurden in den vorliegenden Untersuchungen bestimmt (s. Kapitel 4.2.1 und Anlage 1-3). Für die vorliegenden Berechnungen werden die Wirkungen von 10 M.-% und 25 M.-% Diabasmehl miteinander verglichen. Da das Diabasmehl ein Nebenprodukt des Prozesses *Herstellung von Gesteinskörnungen* ist, muss der Material-Input dieses Prozesses für die vorliegenden Berechnungen nicht berücksichtigt werden (Ritthoff et al. 2002). Das bedeutet, dass der Material-Input infolge Diabasmehlzugabe um 10 M.-% bzw. 25 M.-% reduziert wird.

Für die Herstellung von Vormauerziegeln und Klinkern wird durch das DIW (1998) ein Rohstoffverbrauch von 1120 kg je Tonne Erzeugnis angegeben. Damit ergibt sich eine Minderung des Tonrohstoffverbrauchs von 112 kg (10 M.-% S2) bzw. 280 kg (25 M.-% S2) je Tonne Erzeugnis.

Transport

Im vorliegenden Beispiel entstehen Transportaufwendungen, um das Diabasmehl vom Anfallort zum Ziegelwerk zu transportieren. Die Materialintensitäten für Transporte und die Nutzung von Infrastruktur wurden der Datenbank des Wuppertal Institutes für Klima, Umwelt und Energie (2003) entnommen (s. Tabelle 8-2) und gehen als Transportmodul in die Berechnung ein. Dabei wird angenommen, dass der Transport vordergründig über den Straßengüterverkehr mit Lastzügen > 8 t stattfindet.

Tabelle 8-2: Materialintensität [kg/tkm] für den Straßengüterverkehr (Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie 2003)

Transport	Materialintensität [kg/tkm]			Bezugsregion
	abiotische Rohstoffe	Wasser	Luft	
Straßengüterverkehr Lastzüge > 8 t	0,107	0,927	0,102	Deutschland
Infrastruktur (alle Straßen)	0,749	5,16	0,017	Deutschland
Summe Transport	0,856	6,087	0,119	

Aufbereitung

Die granulometrischen Parameter des Diabasmehls wurden durch eigene Untersuchungen bestimmt (s. Kapitel 5.1.4 und Anlage 1-3). Aufgrund der hohen Feinheit ist das Diabasmehl für den direkten Einsatz in keramischen Massen geeignet, d. h. eine Aufbereitung (Mahlung) des Materials ist nicht notwendig. Aufgrund des Anfalls als Staub wird das Diabasmehl der Masse in trockener Form zudosiert. Anschließend erfolgt die Regulierung des Wassergehaltes und das Mischen der Masse (Vgl. Abbildung 8-1).

In den vorliegenden Untersuchungen wurden für den Ersatz von Ton A durch das Diabasmehl S2 um 11 % (10 M.-% S2) bzw. 16 % (25 M.-% S2) verminderte Anmachwassergehalte ermittelt. Unter der Annahme eines Rohstoffeinsatzes von 1120 kg/t (DIW 1998) und eines Wassergehaltes von 20 M.-% ergibt sich die Verminderung des notwendigen Anmachwassers zu etwa 25 kg (10 M.-% S2) bzw. 36 kg (25 M.-% S2) je Tonne Erzeugnis.

Trocknung

Die Verminderung des Anmachwasserbedarfs geht mit der Absenkung des zum Trocknen benötigten spezifischen Wärmebedarfs einher. Unter der Annahme eines notwendigen Trocknungsenergiebedarfs von 3500 kJ/kg Wasser (Junge 2002) und eines verminderten Wassergehaltes von 25 kg/t Erzeugnis ergibt sich eine Absenkung des Trocknungsenergiebedarfs um 87.500 kJ/t Erzeugnis. Da bei der Ziegelherstellung die Trockner überwiegend im Wärmeverbund mit den Öfen betrieben werden (Rentz et al. 2001) und nach Junge (2002) die in der Kühlzone des Tunnelofens freiwerdende Verbundwärme für eine energetisch optimierte Rohlingstrocknung ausreicht, wird im vorliegenden Beispiel die Verminderung der notwendigen Trocknungsenergie infolge des Diabasmehleinsatzes nicht berücksichtigt.

Brennprozess

Kaolinitische Tone zur Herstellung von Vormauerziegeln und Klinkern zeichnen sich durch ein breites Sinterintervall von ≥ 300 K aus und brennen bis etwa 1250 °C dicht (Freyburg 2004). Für die Herstellung von Klinkern wird von Rentz et al. (2001) ein Brenntemperaturbereich von 1.000-1250 °C und ein dafür benötigter spezifischer Wärmebedarf von 1.600-3.000 kJ/kg (Trocknung und Brand) angegeben.

Im vorliegenden Beispiel wurden in Laborversuchen Brenntemperaturabsenkungen von 1120 °C (Ton A) auf etwa 1080 °C (10 M.-% S2) bzw. 1030 °C (25 M.-% S2) ermittelt (Anlage 3-5). Daraus ergibt sich eine Absenkung des spezifischen Wärmebedarfs um 224 MJ/t von 2272 MJ/t auf 2048 MJ/t (10 M.-% S2) bzw. um 504 MJ/t auf 1768 MJ/t (25 M.-% S2).

Für die Berechnung der Materialintensitäten infolge der Absenkung des spezifischen Wärmebedarfs wurde das Brennstoffmodul Erdgas verwendet (s. Tabelle 8-3).

Tabelle 8-3: MI-Faktoren [kg/MJ] für die Verwendung von Erdgas als Brennstoff (Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie 2003)

Modul	MI-Faktoren [kg/MJ]			Bezugsregion
	abiotisches Material	Wasser	Luft	
Erdgas	1,22	0,5	0,002	Deutschland

8.2.2 Berechnung der Ressourcenverbräuche und Interpretation der Ergebnisse

Zur Berechnung der Ressourcenverbräuche (Material-Inputs) wurden die vom Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie bereitgestellten Berechnungsbögen genutzt. Dabei werden die Mengen eingesetzter Stoffe und Vorprodukte mit den jeweiligen Materialintensitäten multipliziert. Dadurch lässt sich für eine definierte Menge Produkt der dafür notwendige Stoff- und Energieeinsatz getrennt in die Kategorien abiotisches Material, Wasser und Luft⁷ ermitteln.

Diese sind für das vorliegende Beispiel in der Anlage 5-1 (10 M.-% S2) bzw. in der Anlage 5-3 (25 M.-% S2) zunächst ohne die Berücksichtigung von Transportaufwendungen zusammengestellt. Dabei wurden den Material-Inputs, die zur Herstellung einer Tonne Ziegel erforderlich sind, die infolge der Diabasmehlzugabe verminderten Inputs durch den Rohstoffersatz, die Absenkung des Anmachwasserbedarfs und den verminderten spezifischen Wärmebedarf im Brennprozess gegenübergestellt. Für die Herstellung von 1 kg Ziegel ergeben sich damit die in Tabelle 8-4 zusammengefassten MI-Faktoren.

⁷ Biotisches Material und Bodenbewegungen können für die vorliegenden Berechnungen vernachlässigt werden.

Tabelle 8-4: MI-Faktoren für die Herstellung von Vormauerziegeln – Vergleich der Herstellung ohne Sekundärrohstoffe und mit 10 M.-% bzw. 25 M.-% Diabasmehl S2 im kaolinitischen Ton A (ohne Transport)

Herstellung von Vormauerziegeln unter Einsatz von Diabasmehl S2						
Produkt	abiotisches Material		Wasser		Luft	
	MI-Faktor [kg/kg]	Differenz [kg/kg]	MI-Faktor [kg/kg]	Differenz [kg/kg]	MI-Faktor [kg/kg]	Differenz [kg/kg]
Vollziegel ohne Sekundärrohstoff	2,11		5,70		0,047	
Ziegel mit 10 % Diabasmehl	1,72	-0,39	5,56	-0,14	0,047	0,000
Ziegel mit 25 % Diabasmehl	1,22	-0,89	5,41	-0,29	0,046	-0,001

Die Ergebnisse sind so zu interpretieren, dass infolge eines Tonersatzes von 10 M.-% durch das Diabasmehl 0,39 kg weniger abiotisches Material und 0,14 kg weniger Wasser zur Herstellung von 1 kg Ziegel verbraucht werden. Dies ist vordergründig auf den Ersatz von Primärmaterial (Ton) und die Verminderung der notwendigen Brenneenergie zurückzuführen (Anlagen 5-1 und 5-3). Die Auswirkungen auf den Verbrauch von Luft sind gering.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden die maximalen Transportentfernungen dafür ermittelt, dass die Ressourcenverbräuche denen zur Herstellung von Ziegeln ohne Sekundärrohstoffe entsprechen (Anlagen 5-2 und 5-4). Die Ergebnisse fallen für die jeweiligen MI-Kategorien abiotisches Material, Wasser und Luft unterschiedlich aus. Der Ersatz von 10 M.-% Ton durch den Sekundärrohstoff S2 würde den Ressourcenverbrauch an abiotischem Material bis zu einer Transportentfernung von etwa 4000 km nicht erhöhen. Der Verbrauch an Wasser übersteigt ab etwa 200 km den Wasserverbrauch zur Ziegelherstellung ohne Sekundärrohstoff. Betrachtet man die Kategorie Luft, liegt die maximale Transportentfernung bei etwa 34 km. In Tabelle 8-5 wurden die Ressourcenverbräuche zur Herstellung von 1 t Ziegel unter der Annahme einer Transportentfernung von 200 km berechnet. Der Wasserverbrauch liegt dabei in der Größenordnung von Ziegeln ohne Sekundärmaterial. Gleichzeitig steht ein Mehrverbrauch an Luft von 2,22 kg/t einer Einsparung an abiotischem Material von 366 kg/t gegenüber.

Tabelle 8-5: Material-Inputs für die Herstellung von 1 t Vormauerziegel unter Verwendung von 10 M.-% S2 und der Annahme einer Transportentfernung von 200 km

Berechnungsbogen: Herstellung von Vormauerziegeln unter Einsatz von 10 % Diabasmehl S2 - Transport von 200 km								
Daten beziehen sich auf: 1000 kg Ziegel								
Bezeichnung Stoff/Vorprodukt Einheit Menge			abiotisches Material		Wasser		Luft	
			MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt
Vollziegel	kg	1.000,0	2,11	2.110,0	5,70	5.700,0	0,047	47,00
-10% von 1120 kg	kg	-112,0	k. A.	-112,0				
-11% Anmachwasser	kg	-24,6			1,00	-24,6		
- spezif. Wärmebedarf	MJ	-224,0	1,22	-273,3	0,50	-112,0	0,002	-0,45
Transport 200 km	tkm	22,4	0,86	19,2	6,09	136,3	0,119	2,67
Σ				1.743,9		5.699,7		49,22

Aus den Ergebnissen lässt sich weiterhin ableiten, dass die verminderten Ressourcenverbräuche infolge einer erhöhten Diabasmehlzugabe durch gleichzeitig ansteigende Transportaufwendungen überlagert werden. Die erzielte Absenkung der Material-Inputs infolge der Erhöhung des Sekundärrohstoffs ist folglich lediglich bis zu einer definierten Zugabemenge größer als zusätzlich entstehende Ressourcenverbräuche durch den Transport.

8.2.3 Systemgrenzen und Berechnungsgrundlagen

Bei der Durchführung von Materialintensitätsanalysen werden theoretisch alle technisch verursachten Stoffbewegungen in der Natur betrachtet. Weil jedoch nicht alle Vorketten eines Prozesses einen relevanten Einfluss auf das Endergebnis ausüben, ist es möglich, diese durch die Festlegung so genannter Abschneidekriterien zu vernachlässigen (Ritthoff et al. 2002). Die gewählten Systemgrenzen für die vorliegenden Berechnungen werden im Folgenden dokumentiert.

Die Basis der vorliegenden Materialintensitätsanalyse stellen durch das Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie (2003) veröffentlichte Materialintensitäten für Ziegelerzeugnisse dar, die ausschließlich aus Primärrohstoffen hergestellt wurden (s. a. Kapitel 3.3).

Beim Ersatz des Primärrohstoffs durch den Sekundärrohstoff Diabasmehl wird lediglich das Eigengewicht in der Kategorie abiotisches Material berücksichtigt, da MI-Faktoren für Ziegeltone nicht zur Verfügung standen.

Die Mengenangaben zur Verminderung des Anmachwasserbedarfs und der Brenntemperatur wurden in Laborversuchen ermittelt und für die Berechnung des spezifischen Wärmebedarfs mit Literaturdaten verknüpft. Die Stoff- und Energieeinsätze infolge der Brenntemperaturabsenkung wurden mit Hilfe des Brennstoffmoduls Erdgas berechnet.

In den Berechnungen der maximalen Transportentfernungen wurden die Module Transport (Lastzüge > 8 t) und Infrastruktur (alle Straßen) berücksichtigt (s. Tabelle 8-2).

9 ZUSAMMENFASSUNG

Für die keramische Industrie als energieintensiven Industriezweig sind Lösungsansätze zur Verminderung des Energieverbrauchs von zentraler Bedeutung. Steigende Energiekosten sowie knapper werdende Energieträger lassen in den kommenden Jahrzehnten steigende Herstellungskosten erwarten. Hinzu kommt, dass die Nutzung von natürlichen Ressourcen unweigerlich mit Umweltveränderungen und aufgrund dessen mit Folgekosten wie beispielsweise zur Renaturierung stillgelegter Tonlagerstätten verbunden ist. Zudem fallen in anderen Industriezweigen Nebenprodukte an, die bislang keiner weiteren Verwendung zugeführt und deshalb kostenintensiv deponiert werden.

Eine alternative Verwendungsmöglichkeit solcher Sekundärrohstoffe ist deren Einsatz in silicatkeramischen Massen. Die Kenntnis der ablaufenden Wirkmechanismen ist eine Grundvoraussetzung, um den Einsatz von Sekundärrohstoffen wirtschaftlich und ökologisch zielführend zu gestalten. Das wesentliche Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, die Wirkungsweise von Sekundärrohstoffen in silicatkeramischen Massen am Beispiel von Gesteins- und Glasmehlen zu untersuchen und zu modellieren.

Die Untersuchungen erfolgten mit natürlich anstehenden Tonen und mit industriellen Sekundärrohstoffen. Derartige Tonrohstoffe werden in der keramischen Industrie z. B. für die Herstellung von Vormauerziegeln und Klinkern, Hintermauerziegeln oder Dachziegeln eingesetzt. Sie stellen Vielstoffsysteme aus einer großen Anzahl von Ton- und Nichttonmineralen mit unterschiedlichen Kornspektren dar. Aus diesem Grund wäre die Untersuchung an Modellsystemen bestehend aus einzelnen Mineralen wie beispielsweise Kaolinit oder Smectit nicht zielführend. Für die vorliegenden Untersuchungen kamen daher vier Tone, fünf Gesteinsmehle und fünf Glasmehle bzw. glashaltige Reststoffe zum Einsatz, welche sich jeweils in Mineralogie, Chemismus und Partikelgrößenverteilung unterschieden. Je ein Gesteinsmehl und ein Glasmehl wurden zudem in drei Feinheitsgraden verwendet.

Bei der Bewertung des Rohstoffverhaltens und der Rohstoffeignung stellen die Verarbeitbarkeit sowie das Trocken- und Brennverhalten wesentliche Kriterien dar. Deshalb wurden neben den sich beim Brand einstellenden Scherbeneigenschaften auch das rheologische Verhalten bzw. die Verarbeitungseigenschaften betrachtet. Dies erfolgte im ersten Teil der Untersuchungen unter Einsatz der folgenden Methoden. Zunächst wurde der sich infolge der Zusatzstoffe einstellende Anmachwasserbedarf ermittelt. Die Bestimmung des mechanischen Verhaltens plastischer Massen erfolgte mittels direkter Scherversuche und Oszillationsrheometrie. Das Fließverhalten von Suspensionen wurde mittels Rotationsrheometrie untersucht. Diese Verfahren liefern im Gegensatz zu konventionellen Methoden zur Bestimmung des Fließverhaltens oder der Plastizität reproduzierbare Ergebnisse.

Für die Wirkungsweise der **Gesteinsmehle in ungebrannten keramischen Massen** wurden die folgenden prinzipiellen Zusammenhänge gefunden:

In *tonmineralreichen Tonen mit marginalen Anteilen an Magerungskomponenten* führt der Zusatz von Gesteinsmehlen zu größeren Korngefügen und zur Verbreiterung des Kornspektrums, da die Tone die deutlich feinere Komponente darstellen. Durch die dabei erhöhte Packungsdichte wird eine Stabilisierung des Gefüges bewirkt. Sind im Ton aufgrund niedriger pH-Werte voluminöse Tonmineralgerüststrukturen ausgebildet, führt der Zusatz von Gesteinsmehlen infolge einer pH-Wert-Erhöhung zu deren Zusammenbruch. Dies resultiert ebenfalls in einer erhöhten Packungsdichte sowie in höheren Trockenbiegefestigkeiten der Massen. Im Vergleich zu Gesteinsmehlen besitzen diese Tone eine vergleichsweise hohe innere Oberfläche, die wiederum einen hohen

Anmachwasserbedarf bedingt. Deshalb führen geringfügige Änderungen der Mischungszusammensetzung infolge Gesteinsmehlzugabe zu signifikanten Änderungen des Anmachwasserbedarfs.

Für *Tone mit mittleren Anteilen an Tonmineralen und Magerungskomponenten* sind gleichmäßigere Korngrößenspektren sowie in Abhängigkeit von Art und Anteil der Tonminerale ein moderater Anmachwasserbedarf charakteristisch. Der Anmachwasserbedarf ist maßgeblich von der äußeren Oberfläche abhängig. Durch den Zusatz von Gesteinsmehlen wird das vorher gleichmäßige Korngrößenspektrum in Richtung gröberer Partikel verschoben, was zu einer Auflockerung bzw. Magerung der Masse, verbunden mit verminderten Festigkeiten führt.

Eine wesentliche Erkenntnis der vorliegenden Arbeit ist, dass **Glasmehle in ungebrannten keramischen Massen** mit den jeweiligen Tonen chemisch in Wechselwirkung treten. Zur Klärung dieser Wirkmechanismen wurden ergänzende Untersuchungen zum Auflösungsverhalten der Glasmehle, die chemische Analyse der Porenlösung, die Bestimmung mineralogischer Veränderungen durch Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten, Rasterelektronenmikroskopie zur Abbildung der Mikrostruktur sowie Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt.

Für die Wirkung der Glasmehle in ungebrannten keramischen Massen wurden die folgenden Zusammenhänge gefunden:

Die eingesetzten Glasmehle sind aufgrund des hohen Feinheitsgrades, der damit einhergehenden hohen spezifischen Oberfläche sowie einer gewissen Vorschädigung durch Mahl- und Schleifprozesse sensibel gegenüber chemischem Angriff. Dieser erfolgt bereits durch Wasser und führt zur Lösung leicht löslicher Alkalien und Erdalkalien aus dem Glasnetzwerk sowie der Erhöhung des pH-Wertes. Im alkalischen Milieu des Tons, dessen pH-Wert durch Glasmehlzugabe erhöht wird, werden im weiteren Verlauf die Si–O–Si-Bindungen des Glases unter Bildung niedermolekularer, löslicher Kieselsäureanionen aufgebrochen. Somit ist zunächst die Bildung von Kieselgel und in Gegenwart entsprechender gelöster Kationen die Bildung von (Na)-Calciumsilicaten / -hydraten möglich. Diese können in Tonen mit geringen Anteilen an quellfähigen Tonmineralen zur Erhöhung der Trockenbiegefestigkeiten führen. Der Zusatz von alkalifreiem Borosilicatglas resultiert, unabhängig vom Feinheitsgrad, in einer vordergründig magernden Wirkung infolge der durch hohe Al_2O_3 -Anteile behinderten Glasauflösung.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die rheologischen und Verarbeitungseigenschaften unter Berücksichtigung ablaufender chemischer Prozesse untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Auflösung des Glases einen wesentlichen Einfluss auf die Rheologie der Massen und Suspensionen ausübt. Als geeignete Methode zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens bildsamer keramischer Massen wird die Oszillationsrheometrie vorgeschlagen. Damit lassen sich Materialparameter wie z. B. die Fließgrenze bildsamer keramischer Massen unter Zusatzstoffeinfluss reproduzierbar bestimmen. Dies ist eine Grundvoraussetzung zur gezielten Einstellung rheologischer Eigenschaften und stellt die Basis für eine Quantifizierung stofflicher Zusammenhänge dar. Hierzu sind weitere Versuchsreihen durchzuführen.

Gesteins- und Glasmehle beeinflussen weiterhin die durch den Brennprozess gebildeten **Scherbeneigenschaften** keramischer Massen. Diese wurden im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit betrachtet. Dazu erfolgte die Bestimmung der Schwindung, der Biegezugfestigkeit sowie von Porositätskennwerten. Des Weiteren wurden ablaufende Phasenreaktionen durch die quantitative Bestimmung der Phasenbestandteile mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung sowie durch die Abbildung und Zuordnung der Mikrostrukturen im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Da bei Untersuchungen an Vielstoffsystemen mit der Variation eines Ausgangsstoffes

(Ton, Zusatzstoff) immer mehrere Einflussgrößen verändert werden, erfolgte die Bewertung der Einflussgrößen auf die Scherbeneigenschaften mit Hilfe der Regressionsanalyse. Damit lassen sich Ursache-Wirkungsbeziehungen in Gegenwart mehrerer Einflussgrößen analysieren.

Die folgenden Zusammenhänge wurden für die **Wirkung der Gesteinsmehle auf die Scherbeneigenschaften** gefunden:

Durch den Zusatz von Gesteinsmehlen zu natürlichen Tonrohstoffen wird die Anzahl der sich bildenden Mineralphasen, d. h. der kristalline Anteil generell erhöht. Dies geht mit der Verminderung der amorphen Anteile einher. Die Art der sich bildenden Mineralphasen hängt in entscheidendem Maß von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung ab. Die Bildungsintensität der Sekundärmineralphasen ist bei gleicher chemisch-mineralogischer Zusammensetzung vom Feinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe abhängig und ist bei höherem Feinheitsgrad größer. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Minerale Calcit und Klinochlor vordergründig zur Bildung von Phasen führen, die charakteristisch für carbonatreiche Tonrohstoffe sind. Dabei wird von Festkörperreaktionen über Diffusionsvorgänge entlang der Partikelgrenzflächen ausgegangen. In kaolinithaltigen Tönen nehmen Gesteinsmehle zudem Einfluss auf die Mullitbildung. Sind in den Gesteinsmehlen die Glimmerminerale Illit und Biotit enthalten, können diese infolge erhöhter Schmelzphasenbildung zur Ausscheidung von Mullit aus der Schmelze führen. Die ablaufenden Phasenreaktionen beeinflussen die Scherbenparameter Schwindung, Festigkeit und Wasseraufnahme signifikant. Mit Hilfe multipler linearer Regressionen können die Einflüsse einzelner Mineralphasen eingeschätzt werden. Damit ist es möglich, Gesteinsmehle entsprechend des Mineralphasenbestandes und der Partikelgrößenverteilung gezielt zur Masseversatzoptimierung für keramische Erzeugnisse einzusetzen.

Im Gegensatz zur Wirkung der Gesteinsmehle haben bei der Verwendung von **Glasmehlen** die in den ungebrannten Massen ablaufenden chemischen Prozesse einen wesentlichen Einfluss auf die beim Brand gebildeten **Scherbeneigenschaften**. Dabei hängt die Wirkung der Glasmehle signifikant von der jeweils vorliegenden Tonzusammensetzung ab. Entsprechend des Carbonatanteils im Ton lassen sich zwei stoffliche Modelle für die Wirkung von Glasmehlen ableiten:

Die Ausgangsbasis für das Verhalten von Glasmehlen im Sinterprozess ist in beiden Modellen der chemische Angriff der Glasmehle und deren Lösung durch das alkalische Milieu des Tons. Die Lösung von Natriumionen aus dem Glas führt im ungebrannten Zustand zunächst zur gerichteten Anlagerung vorhandener Tonmineralteilchen um die Glaspartikel.

Durch Temperaturerhöhung während des Brandes über die Transformationstemperatur des Glases hinaus werden im *kaolinitischen, carbonatarmen Ton* die Glaspartikel geschmolzen, während die umgebende Matrix infolge der hohen Kaolinitanteile bis in hohe Temperaturbereiche keine den Sinterprozess anzeigende Phasenumwandlungen erfährt. Flüssige Phasen entstehen zuerst in natriumreichen Randbereichen und in Rissen der Glaspartikel. Entsprechend der Glaszusammensetzung sind in der Glasschmelze Metallkationen und Kieselsäureanionen gelöst. Zudem geht an der Grenzfläche Quarz-Glas der Quarz ebenfalls in Lösung. Bei Temperaturabsenkung erfolgt im weiteren Verlauf die Kristallisation von langnadeligem Wollastonit, Cristobalit und Diopsid sowie von untergeordneten Phasen wie Enstatit, Epidot und Akermanit. Die Bildung von Nephelin vollzieht sich an der Grenzfläche Glas-Kaolinit und ist abhängig von der Vorschädigung des Glases, d. h. von der Konzentration gelöster Natriumionen. Über die Bildung des Nephelins wird der Verbund der Glaspartikel mit der umgebenden Matrix erreicht, was zur Erhöhung der Scherbenfestigkeit beiträgt. Im dichten Scherben, der in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung,

des Aufbereitungsgrades und der Zugabemenge des Glases bereits bei 900 °C erreicht werden kann, liegen Primärmineralphasen des Tons (Illit) und Sekundärmineralphasen aus der Glasumwandlung (Cristobalit) nebeneinander vor. Demgegenüber werden die Sekundärmineralphasen Mullit und Spinell, die für den Sinterprozess von Kaoliniten charakteristisch sind, nicht gebildet.

Im *carbonatreichen Ton* führt die Temperaturerhöhung während des Brandes neben der Glaschmelze zur Entsäuerung der Erdalkalicarbonate unter Bildung von CaO und CO₂. Während CaO die Viskosität der vorhandenen Glasschmelze verringert und somit eine Verflüssigung der gesamten Tonmatrix über den Bereich der Glaspartikel hinaus bewirkt, wird mit steigendem Alkaligehalt des Glases mehr CO₂ in der Glasschmelze gelöst. Infolge der Temperaturabsenkung kristallisieren entsprechend der chemischen Zusammensetzung und des Aufbereitungsgrades des Glases vordergründig Wollastonit, Cristobalit und Diopsid sowie weitere Mg-, Na-, Ca-Aluminatsilicate bzw. deren Mischphasen. Weil infolge dieser Prozesse CaO in feinstverteilter Form in der Schmelze vorliegt, kristallisiert Wollastonit im Gegensatz zum kaolinitischen Ton in kleinen, über die gesamte Matrix verteilten Kristallen. Zudem geht die Bildung kristalliner Phasen mit der Verminderung des Anteils flüssiger Phasen einher, was in der Konzentrationserhöhung der darin gelösten Gase resultiert. Bei Überschreitung der maximalen Löslichkeitskonzentration gelöster Gase treten diese an der Grenzfläche von kristallinen und flüssigen Phasen unter Bildung von überwiegend kugelförmigen, geschlossenen Poren aus.

Der Einsatz von Glasmehlen führte in den vorliegenden Untersuchungen zu einer deutlichen Verringerung der zur Scherbenbildung erforderlichen Brenntemperaturen bei gleichzeitig höheren Scherbenfestigkeiten und einhergehender Verdichtung des Gefüges. Der Anteil geschlossener Poren wird infolge Glasmehlzugabe deutlich erhöht.

Im Ergebnis der vorliegenden Arbeit werden die **Wirkmechanismen anorganischer Sekundärrohstoffe in silicatkeramischen Massen** sowohl im ungebrannten Zustand als auch während des Brandes geklärt. Es wird ein Modell vorgestellt, das es erlaubt, den Einfluss einzelner Parameter der Ausgangsstoffe auf die Scherbenparameter Schwindung, Biegezugfestigkeit und Wasseraufnahme zu quantifizieren. Damit wird es möglich, Glas- und Gesteinsmehle gezielt zur Masseversatzoptimierung einzusetzen. Zudem stellt die Kenntnis stofflicher Zusammenhänge die Basis für eine umfassende energetische Bewertung des Einsatzes von Sekundärrohstoffen dar.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden zusätzlich energetische Aspekte sowie die Materialeffizienz des Einsatzes von Sekundärrohstoffen betrachtet. Die Steigerung der Materialeffizienz gilt als zukunftsfähiges Instrumentarium, um die Produktivität unter Berücksichtigung ökologischer Belange zu erhöhen. Demnach ist der Einsatz von Sekundärrohstoffen nur sinnvoll, wenn die insgesamt bewegten Materialströme nicht erhöht, sondern möglichst reduziert werden. Daher wurden mit Hilfe einer **Materialintensitätsanalyse** die Umweltbelastungsintensitäten des Einsatzes von Sekundärrohstoffen über den spezifischen Verbrauch an Ressourcen an einem Beispiel bewertet. Es wird gezeigt, dass sich der Ressourcenverbrauch durch den Einsatz von Sekundärrohstoffen deutlich vermindern lässt. Infolge des transportbedingten Ressourcenverbrauchs ist dies vor allem dann der Fall, wenn Fremdtone, für die ebenfalls Transportaufwendungen entstehen, durch Sekundärrohstoffe ersetzt werden. Die vorliegende Bewertung des Einsatzes von Sekundärrohstoffen umfasst neben der bislang ausschließlich betrachteten Energiebedarfsänderung während des Brandes erstmals alle die Herstellung umfassenden Prozessschritte (Aufbereitung, Formgebung, Trocknung, Brand, Transporte). Durch die Anwendung der Materialintensitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass sich durch den Einsatz von Sekundärrohstoffen die Materialeffizienz keramischer Erzeugnisse deutlich steigern lässt.

REFERENZEN

- Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I. (2004). Sintered glass-ceramics from end of life cathode ray tubes glass. Proceedings of the REWAS 2004: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment, pp. 843 - 851. Warrendale, Pa.: Minerals, Metals & Materials Society.
- Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I. (2007). CRT glass state of the art – A case study: Recycling in ceramic glazes. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007), pp. 1623 - 1629.
- Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W.; Weiber, R. (2006). Multivariate Analysemethoden – Eine anwendungsorientierte Einführung. 11., überarb. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- Bain, J. A. (1987). Zusammensetzung und Eigenschaften von Tonen verschiedener keramischer Einsatzgebiete, Teil 1+2. Ziegelindustrie International 1 / 87, S. 6 - 11 und 2-3 / 87, S. 80 - 88.
- Baran, B.; Sarikaya, Y.; Alemdaroğlu, T.; Önal, M. (2003). The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperature in kaolin-wollastonite mixtures. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003), pp. 2061 - 2066.
- Bellotto, M.; Gualtieri, A.; Artioli, G.; Clark, S. M. (1995). Kinetic Study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation. Physics and Chemistry of Minerals 22 (1995), pp. 207 -214.
- Bender, W. (2004). Für Arbeitsmassen mit konstant gleichmäßiger Plastizität und Pressfeuchte – Plastizitäts- und Feuchtemess- und -regelanlagen. Ziegelindustrie International 10 / 2004, S. 28-46.
- Berger, I.; Lange, P.; Kranz, G.; Wiegmann, J. (1979). Veränderungen im Phasenbestand bei der Sinterung von Porzellan. Silikattechnik 30.
- Berger, I.; Kranz, G. (1982). Gefügekarte „Kaolin gebrannt“ 1.2.8. Silikattechnik 33, Beilage zu Heft 6.
- Bettzieche, H. (1995-2000). Einsatz von Granodiorit, Schiefermehl u. a. in keramischen Massen. Unveröffentlichte Berichte, Institut für Bau- und Grobkeramik GmbH, Weimar.
- Bettzieche, H. (1998a). Grundlagenforschung zur Entwicklung neuer Werkstoffe auf keramischer Basis. Förderprojekt Thüringer Ministerium für Wirtschaft und Infrastruktur 1996, unveröffentlichter Bericht 1998.
- Bettzieche, H. (1998b). Verwertung von Zuschlagsstoffen in der Produktion keramischer Baustoffe. Keramische Zeitschrift 50 (2), S. 81 ff.
- Bettzieche, H. (1998c). Grundlagenforschung zur Entwicklung neuer Werkstoffe auf keramischer Basis. Förderprojekt Thüringer Ministerium für Wirtschaft und Infrastruktur 1996, unveröffentlichter Bericht 1998.
- Bettzieche, H.; Hohmann, H.-W. (1999). Keramische Untersuchungen mit Wirbelschichtgranulat als Zuschlag zu einem Standardton für eine Steinzeugmasse. Ziegel-Zeitschrift 3/1999.
- Bettzieche, H.; Biehl, N. (2000). Einsatz von Granodiorit in keramischen Massen. Unveröffentlichter Bericht 03/2000. Institut für Bau- und Grobkeramik Weimar GmbH.
- Biehl, N. (2000). Einsatz von Glas- und Gesteinsmehl sowie Glas- und Mineralfasermehl als Sinterhilfsmittel in Dachziegel- und Klinkermassen. Unveröffentlichter Bericht, Institut für Bau- und Grobkeramik GmbH, Weimar.

- Biehl, N.; Hermann, R. (2000). Einsatzmöglichkeiten verschiedener Glasmehle vorzugsweise in der keramischen Industrie – Recherchebericht in Ergänzung zur Studie vom 13.09.1999. Unveröffentlichter Bericht, Institut für Bau- und Grobkeramik GmbH, Weimar.
- Biehl, N. (2001). Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von Glasmehlen in keramischen Massen und deren Absatzmöglichkeiten in der deutschen Baukeramikindustrie. Unveröffentlichter Bericht, Institut für Bau- und Grobkeramik GmbH, Weimar.
- Blanco García, I.; Rodas, M.; Sánchez, C. J.; Dondi, M.; Alonso-Ascarate, J. (2004). Gravel mud as building ceramic raw material. *Key Engineering Materials* Vols. 264 - 268 (2004), pp. 2417 - 2420.
- Bönsch, C. (2006). Auswirkungen der Saugspannung auf physikalische und mechanische Eigenschaften von überkonsolidierten Tonen und Tonsteinen im Verwitterungsprozess. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Boffè, M.; Pecriaux, G.; Plumet, E. (1962). Formation of bubbles during devitrification and remelting of crystals in glass. In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Ed. by Reser, M. K.; Smith, G.; Insley, H. American Ceramic Society, Ohio, pp. 47 - 48.
- Bohlmann, Ch. (1999). Additive zur Optimierung der Verarbeitungs- und Erzeugniseigenschaften, Teil 1: Hilfsstoffe für Glasuren und Engoben. *Ziegelindustrie International* 3 / 99, S. 19-23. Teil 2: Hilfsstoffe für grobkeramische Massen. *Ziegelindustrie International* 7 / 99, S. 61-66.
- Boynton, R. S. (1980). Chemistry and technology of lime and limestone. 2nd Ed., New York: Wiley.
- Bragança, S.R.; Bergmann, C.P. (2004). Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), pp. 2383 - 2388.
- Bringezu, S. (2000). Ressourcennutzung in Wirtschaftsräumen – Stoffstromanalysen für eine nachhaltige Raumentwicklung. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Brühl, Ch. (2003). Additive für Dachziegelengoben und -glasuren. *Ziegelindustrie International* 11 / 2003, S. 28-33.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2004). Beitrag der Abfallwirtschaft zur nachhaltigen Entwicklung in Deutschland – Teil Siedlungsabfälle. Sonderteil Umwelt 10 / 2004.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2005). Emissionshandel – Mehr Klimaschutz durch Wettbewerb. Referat Öffentlichkeitsarbeit des BMU, Stand März 2005.
- Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V. (2007a). Konjunkturperspektiven 2007, Rückblick und Ausblick auf die Konjunkturentwicklung in der Baustoff-, Steine-und-Erden-Industrie und im Bausektor. Download unter: <http://www.bvbaustoffe.de>.
- Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V. (2007b). Aufgaben, Themen und Ziele 2007/2008. unter: <http://www.bvbaustoffe.de>.
- Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V. (BV ZI) (2006). Emissionshandel: Ziegelindustrie in Not. cfi-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 83 (2006), Nr. 6-7, S. D28.
- Bundesverband Glasindustrie e. V. / Fachvereinigung Behälterglasindustrie e. V. (2008). <http://www.glasaktuell.de>.
- Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e. V. (2008). <http://www.bvse.de>

- Campos, M.; Velasco, F.; Martínez, M.A.; Torralba, J.M. (2004). Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), pp. 811 - 819.
- Chesters, J. H. (1973). *Refractories – production and properties*. London: The Iron and Steel Institute. ISBN 0 900497 84 X.
- Chudzicki, P.; Schomburg, J. (1994). Nordostdeutsche Tonmineralrohstoffe – Basis für die Herstellung moderner baukeramischer Produkte. *Ziegelindustrie International* 3 / 94, S. 175 - 182.
- Cultrone, G. et al. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy* 13 (2001), pp. 621 - 634.
- Cultrone, G.; Sebastián, E.; Elert, K.; de la Torre, M. J.; Cazalla, O.; Rodriguez-Navarro, C. (2004). Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), pp. 547 - 564.
- Dannheim, H.; Langguth, J.; Rösler, R. (2000). Einsatz von Recyclingglas zur Absenkung der Brenntemperatur von Porzellan. Poster-Beitrag DGG 74. Glastechnische Tagung, Ulm, 29.-31. Mai 2000.
- De Gennaro, R.; Capelletti, P.; Guido, C.; de Gennaro, M.; Dondi, M.; Guarini, G.; Langella, A.; Naimo, D. (2003). Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003), pp. 2237 - 2245.
- Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung (DIW) (1998). *Wirtschaftliche Struktur der niedersächsischen Ziegelindustrie*. – 31 S., 6 Abb., 7 Tab., 1 Anl.; Berlin.
- Dietzel, A. (1942). *Z. Electrochem.* 48 (1942), S. 9 ff.
- Doremus, R. H. (1983). Diffusion-controlled reaction of water with glass. *J. Non-Cryst. Solids* 55 (1983) pp. 143 - 147.
- Doremus, R. H.; Mehrotra (1983). Reaction of water with glass: influence of a transformed surface layer. *Journal of Materials Science* 18 (1983) pp. 612 - 622.
- Doremus, R. H.; Babinec, A.; D'Angelo, K.; Doody, M.; Lanford, W. A.; Burman, Ch. (1984). Electrolysis of Soda-Lime Silicate Glass in Water. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 67 (7), pp. 476 - 479.
- Ducke, E.; Kaps, Ch. (1999). Neue Entwicklungen bei der Herstellung von Blähgranulaten aus Altglas. Beitrag Recycling '99, Bauhaus-Universität Weimar (<http://www.uni-weimar.de/Bauing/bauchemie>).
- Endell, K.; Loos, W.; Breth, H. (1939). Zusammenhang zwischen Kolloidchemischen sowie bodenphysikalischen Kennziffern bindiger Böden und Frostwirkung. *Forschungsarbeiten aus dem Straßenwesen* Bd.16, Volk & Reich Verlag Berlin.
- Engels, M. (2007). Anwendung ausgewählter rheologischer Messmethoden für bildsame Massen. Vortrag im Rahmen des Fortbildungsseminars « Rheologische Charakterisierung keramischer Massen » der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG), 22.-23. Juni 2007, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, Höhr-Grenzhausen.
- Feenstra, L.; Ten Wolde, J. G.; Eenstromm, C. M. (1997). Reusing water treatment plant as secondary raw material in brick manufacturing. *Stud. Environ. Sei.* 1997, 71 (Waste Materials in Construction), S. 641 ff.
- Fischer, P. (1987 / 1988). Die Bildung des grobkeramischen Scherbens beim Brennen – 2. Teil: Ausbildung des Scherbengefüges. *Ziegeleitechnisches Jahrbuch* 1987 / 1988, S. 96 - 108.

- Flamme, M.; Geise, R.; Brune, M.; Konold, U. (2005). Energetische Optimierung von Thermo-prozessanlagen (ETA). *Gaswärme International* 54, 7 / 2005, S. 431 - 434.
- Franke, L., Bentrup, H. (1993). Beurteilung der Frostwiderstandsfähigkeit von Ziegeln im Hin-blick auf lange Lebensdauer. Teil 1: *Ziegelindustrie International* 7-8 / 93, S. 483 - 492. Teil 2: *Ziegelindustrie International* 9 / 93, S. 528 - 536.
- Freyburg, S. (1994). Rechnergestützte Projektierung von Arbeitsmassen grobkeramischer Er-zeugnisse. *Ziegeleitechnisches Jahrbuch* 1994, S. 15 ff., Wiesbaden: Bauverlag.
- Freyburg, S.; Schwarz, A. (2003). Zur Dauerhaftigkeit von Klinkern in bewitterten Mauern. Buchkapitel in: *ibausil. 15. Internationale Baustofftagung*, 24.-27. September 2003, Weimar, Bun-desrepublik Deutschland, Tagungsbericht, Bd. 2, S. 2-1395 - 2-1414.
- Freyburg, S. (2004). Baukeramisches Gefüge und Dauerhaftigkeit – Ein Beitrag zur Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke. Dissertation, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar.
- Freyburg, S.; Bettzieche, H.; Schwarz, A. (2005): Abschlussbericht "Grundlegende Untersuchun-gen zur Beeinflussung der Stoffbildungsprozesse baukeramischer Gefüge durch den Einsatz von Sinterhilfsmitteln (SHM)" Fo.-A.-Nr.: AiF 13442/ BR. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus Universität Weimar.
- Freyburg, S.; Schwarz, A. (2005). Influence of the clay type on the pore structure of structural ceramics. Poster at the IX. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 19-23 June 2005, Portorož, Slovenia. Paper: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), pp. 1727-1733.
- Freyburg, S.; Schwarz, A. (2006). Systematisierung der Wirkung von Sinterhilfsmitteln auf bauke-ramische Gefüge. 16. Internationale Baustofftagung *ibausil*, 20. bis 23. September 2006, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar. Tagungsbericht, Band 2, S. 2-0777 – 2-0794.
- Freyburg, S.; Schwarz, A. (2006/2007). Systematisierung der Wirkung von Sinterhilfsmitteln auf baukeramische Scherbengefüge. Teil 1: *Keramische Zeitschrift* 6 / 2006, S. 412 - 415, Teil 2: *Ke-ramische Zeitschrift* 1 / 2007, S. 4 - 9.
- Freyburg, S.; Schwarz, A. (2007). Einfluss von Sinterhilfsmitteln auf die Stoffbildungsprozesse baukeramischer Scherbengefüge. *ZI-Jahrbuch* 2007, S. 59 73. Gütersloh: Bauverlag.
- Füting, M.; Hopfe, J.; Gleditzsch, S. (1990/1991). Glashaltige keramische Massen – ihr Sinterverhalten und ihre Verwendung für Einbrand / Schnellbrand – Fliesen, Teil 1: Grundlegende La-boruntersuchungen. *Baustoffindustrie* Jg. 33 (1990), Heft 6, S. 194 ff. Teil 2: Herstellung von Einbrand / Schnellbrand – Fliesen in der Pilotanlage der Fliesen und Sanitärkeramik GmbH Bolzenburg. *Baustoffindustrie* Jg. 34 (1991), Heft 1, S. 24 ff.
- Gehm, L. (1998). Rheologie – Praxisorientierte Grundlagen und Glossar. *Coatings Compendien*. Hrsg. Zorll, U. Hannover: Vincentz Verlag.
- Gleditzsch, S.; Füting, M.; Hopfe, J.; Tiedemann, P. (1991). Glashaltige keramische Massen – ihr Sinterverhalten und ihre Verwendung für Einbrand / Schnellbrand-Fliesen. Teil 3: Entwicklung einer weißen Glasur für Einbrand / Schnellbrand-Fliesen, hergestellt aus einem glashaltigen Ge-menge. *Baustoffindustrie* 2 / 91, S. 65 - 67.
- Gottwald, W.; Wachter, G. (1997). *IR-Spektroskopie für Anwender*. Weinheim, New York, Chi-chester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH.
- Grim, R. E.; Bradley, W. F. (1940). Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 23, pp. 242 - 248.

- Gruß, A.; Schmalholz, M. (2004a). Die Bedeutung des Emissionshandels für die Ziegelindustrie. *Ziegelindustrie International* 5 / 2004, S. 32 - 37.
- Gruß, A.; Schmalholz, M. (2004b). Vorbereitungen der deutschen Ziegelindustrie auf den Emissionsrechtehandel. *Ziegelindustrie International* 7 / 2004, S. 44 - 53.
- Gualtieri, A.; Bellotto, M.; Artioli, G.; Clark, S. M. (1995). Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation. *Physics and Chemistry of Minerals* 22 (1995), pp. 215 - 222.
- Hahn, U. (1988). Verwertungsmöglichkeiten für Reststoffe der Naturstein-Industrie. *Die Naturstein-Industrie* 8/1988, S. 16 - 28.
- Hahn, U. (1989). Einsatzmöglichkeiten von Natursteinmehlen in der keramischen Industrie. *Ziegelindustrie International* 42 (1989), Nr. 9, S. 458 ff.
- Hauck, D.; Krützner-Brezynski, B.; Ruppik, M. (1995). Unterschiedliche Brennraumatmosfera zur Verbesserung der Produkteigenschaften. *Ziegelindustrie International* 11 / 97, S. 851 - 859.
- Hauck, D.; Ruppik, M. (1998). Sinterhilfsmittel zur Absenkung der Garbrandtemperatur und Energieeinsparung. *Ziegelindustrie International* 10 / 1998, S. 686 - 687.
- Hauck, D.; Ruppik, M. (1999). Erhöhung der Scherbenfestigkeit konventionell porosierter großformatiger Hochlochziegel durch rohstoffseitige Maßnahmen. *Ziegelindustrie International* 9 / 99, S. 81 f.
- Hauck, D.; Ruppik, M.; Petereit, S. (2004). Erhöhung der Festigkeit von schaumporosierten Ziegeln durch sinterungsfördernde Zusätze. *ZI Jahrbuch 2004*, S. 53 - 77. Gütersloh: Bauverlag.
- Heim, D. (1990). Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
- Heinke, F. (2003). Anwendung von Atmosphärenregelungen an Tunnelöfen zur Energieverbrauchssenkung und Qualitätsverbesserung. Vortrag zum 42. Würzburger Ziegellehrgang 2003.
- Hennicke, H. W.; Wachholz, E. (1986/1987). Einsatz von Gesteinsmehlen in der Keramik. Teil 1, *Keramische Zeitschrift* 38 (1986), Nr. 11, S. 675 ff. Teil 2, *Keramische Zeitschrift* 39 (1987), Nr. 1, S. 23 ff.
- Hennicke, H. W.; Wachholz, E. (1987). Natursteinmehle – Entstehung und Verwendungsmöglichkeiten im Bereich der keramischen Industrie. *Sprechsaal* 120 (1987), Nr. 2, S. 113 ff.
- Hoffmann, W.; Berger, H. (2001). Rheologie einer grobkeramischen Pressmasse. *Ziegelindustrie International* 4 / 2001, S. 27-34.
- Hofmann, U.; Czerch, W. Scharrer, E. (1958). Über die Ursachen der Trockenbiegefestigkeit der Tone. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 35, S. 219 - 225.
- Hohmann, M.; Buchwald, A.; Kaps, Ch. (2001). Zur Reaktivität von Recycling-Materialien in alkali-aktivierten Bindersystemen. *Recycling* 2001, 12. Oktober 2001, Weimar.
- Hülseberg, D.; Krüger, H.-G.; Steiner, W. (1987). *Keramikformgebung*. ISBN 3-342-00267-0. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Hunger M.; Brouwers H.J.H. (2008). Natural stone waste powders applied to concrete mix design. *Restoration of Buildings and Monuments*, submitted 2007 (accepted in 2008).
- Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993.

- Junge, K. (2002). Energiebedarf zur Ziegelherstellung. *Ziegelindustrie International* 4 / 2002, S. 16 - 24.
- Junge, K. (2003). Maßnahmen zur Senkung des Energiebedarfs bei der Ziegelherstellung. Vortrag zum 42. Würzburger Ziegellehrgang 2003.
- Junge, K. (2005). Möglichkeiten zur Minimierung des CO₂-Ausstoßes. Vortrag beim 44. Würzburger Ziegellehrgang 2005.
- Junge, K. (2007). Forschung aktuell – Bericht aus dem Institut für Ziegelforschung, Essen. *ZI-Jahrbuch* 2007, S. 116 - 121. Gütersloh: Bauverlag.
- Junge, K.; Tretau, A. (2007). Energieaufwand zur Rohlingstrocknung. *ZI-Jahrbuch* 2007, S. 25 - 38. Gütersloh: Bauverlag.
- Ketterer, S.; Ullermann, K.; Krčmar, W. (2003). Filtration gesteinsmehlhaltiger Bentonitsuspensionen unter gleichzeitiger Gewinnung von Sekundärrohstoffen für die Leichtziegelherstellung. *ZI-Jahrbuch* 2003, S. 58 - 68, BertelsmannSpringer Bauverlag GmbH, Gütersloh.
- Kettler, H. (2005). Ofenwagenkonstruktion & Tunnelofenwagensysteme. Vortrag zum 44. Würzburger Ziegellehrgang 2005.
- Kleffmann, I.; Weißgräber, J. (2005). Alte Ofenanlagen mit neuen Technologien. *Gaswärme International* 54, 7 / 2005, S. 452 - 456.
- Klein, G., Röhrig, M. (1999). Einsatzmöglichkeiten granitoider Körnungen in silikatkeramischen Massen. *Keramische Zeitschrift* 51 (1999), Nr. 7, S. 548 ff.
- Klein, G. (2007). Grundlagen der Rheologie und ihre Anwendung zur Bewertung und Beurteilung keramischer Suspensionen. Vortrag im Rahmen des Fortbildungsseminars « Rheologische Charakterisierung keramischer Massen » der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG), 22.-23. Juni 2007, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, Höhr-Grenzhausen.
- Köper, R. (2003). Aktivierung vorhandener Trockner – Möglichkeiten und Grenzen optimierter Anströmung. Vortrag zum 42. Würzburger Ziegellehrgang 2003.
- Krause, E.; Berger, I.; Kröckel, O.; Maier, P. (1982). *Technologie der Keramik, Band 3 – Thermische Prozesse*. Berlin: Verlag für Bauwesen.
- Krause, E., Doll, G., Kalich, G., Schulle, W. (1986). *Technologie der Keramik, Band 4 – Gesamtprozess*. Berlin: Verlag für Bauwesen.
- Kromer, H.; Schüller, K.-H. (1973). Eigenschaften von Kaolinen für die Keramik und als Füllstoff. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 50, S. 25 - 19 und 39 - 41.
- Kühl, H.; Krčmar, W. (2004). Einfluss von Wasserglas auf die Eigenschaften von Ziegelproben. *Ziegelindustrie International* 10 / 2004, S. 54 - 63.
- Lagaly, G. (1986). Anorganische Systeme – Tonmineraldispersionen. In: Kulicke, W.-M.: *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. S. 147-186. Basel, Heidelberg, New York: Hüthig und Wepf 1986.
- Lagaly, G. (1993). Reaktionen der Tonminerale. Kapitel in: Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993.
- Lagaly, G.; Köster, H. M. (1993). Tone und Tonminerale. Kapitel in: Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993.

- Latief, O. (2007). Einsatz moderner rheologischer Messmethoden zur Beurteilung und Qualitätssicherung von tonmineralhaltigen Suspensionen. Vortrag im Rahmen des Fortbildungsseminars « Rheologische Charakterisierung keramischer Massen » der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG), 22.-23. Juni 2007, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, Höhr-Grenzhausen.
- Latief, O. (2008). Rheologische Untersuchungsmethoden an Sanitärtonen – Rotations- und Oszillationsmessungen als Qualitätsmerkmal. cfi-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 85 (2008), Nr. 1-2, S. D11 - D12.
- Lehnhäuser, W. (1979). Chemisches und technisches Rechnen im keramischen Bereich – Keramisches Rechnen. 5., neu bearb. und erg. Auflage. ISBN 3-9806011-3-7. Freiburg i. Br.: Verlag Schmid GmbH.
- Levin, E. M.; Robbins, C. R.; Mc Murdie, H. F. (1964). Phase diagrams for ceramists, Vol. 1-3. Ohio: The American Ceramic Society.
- Lippman, F. (1955). Ton, Geoden und Minerale des Barrême. International Journal of Earth Sciences, Vol. 43 (1955), No. 2, pp. 475 - 503.
- Lundin, S. T. (1959). Studies on triaxial white ware bodies. Dissertation. Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Magetti, M.; Radczewski, O. E. (1975). Zur Brennfarbe eisenhaltiger Tone. Keramische Zeitschrift 27, S. 464 - 468.
- Mandt, P. (1995). Die Bedeutung des Feldspates als Flussmittel in der keramischen Industrie. Keramische Zeitschrift 8 / 95, S. 613 ff.
- Meier, L.; Kahr, G. (1999). Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of Copper(II) ion with Triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, No. 3, pp. 386-388.
- Mezger, Th. G. (2006). Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. 2. überarb. Aufl. Coatings Compendien. Hannover: Vincentz Network, 2006.
- Mields, A.; Zografou, C. (1967). Cristobalit als Gefügebestandteil im Porzellan. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 44 (1967), S. 453 - 457.
- Mields, M. (1980). Über einige material- und formgebungsbedingte Ursachen für die Entstehung von Brennpocken auf Porzellan. Silikattechnik 11 (1980), S. 121 - 127.
- Mirus, K.; Schlotter, O.; Schüller, K. H. (1989). Einfluss von organischen Farbstoffen auf die Verarbeitungseigenschaften von Steatit-Massen. Keramische Zeitschrift 41 (1989), Nr. 11, S. 825 - 829.
- Mödinger, F. (2005). Sustainable clay brick production – a case study. Beitrag zur „Sustainable Building Conference“ in Tokyo vom 27.-29. September 2005. Download unter: <http://www.staywithclay.com>.
- Monteiro, S. N.; Peçanha, L. A.; Vieira, C. M. F. (2004). Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), pp. 2349 - 2356.
- Moore, D. M.; Reynolds, R. C. (1989). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford, New York: Oxford university press.
- Moore, F. (1967). Rheologie in der Keramik. Übersetzt und bearbeitet von Hennicke, H. W., Technische Hochschule Clausthal. Hrsg.: Lehmann, H., Schriftenreihe Steine und Erden, Band 5. Goslar: Hermann Hübner Verlag.

- Müller, A.; Leydolph, B.; Stanelle, K. (2007). Produktionsrückstände der Calciumsilikatindustrie als Porosierungsmittel in Mauerziegeln. *Ziegelindustrie International* 10 / 2007, S. 34 - 41.
- Müller, K.; Herzog, S.; Bettzieche, H. (1983). Einfluss der Porosität infolge von Ausbrennstoffen auf die Festigkeit grobkeramischer Produkte. *Ziegelindustrie* 12/83, S. 647 ff.
- Müller-Vonmoos, M. (1993). Bedeutung der Tonminerale in der Bodenmechanik. Buchkapitel in: Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993.
- Neff, H. K. (1959). Über die Messung der Wasseraufnahme ungleichförmiger bindiger anorganischer Bodenarten in einer neuen Ausführung des Enslingerätes. *Bautechnik* 39 Heft 11, S. 415 - 421.
- Nehlert, R.; Plüschke, R. (1993). Dobritzer Quarzporphyr – ein Rohstoff für die Keramik- und Glasindustrie. *Keramische Zeitschrift* 12 / 93, S. 699 ff.
- Neumann, R. (1957). Der Einfluss der Kornfraktion $2\mu\text{m}$ auf die Plastizität der Tone und Kaoline und ihre Beziehung zum Enslin-Wert. *Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft* 34, S. 274 - 281.
- Nospickel, J. (2003). Der Handel mit Emissionsrechten – Zuteilung von Zertifikaten durch den Nationalen Allokationsplan. Vortrag zum 42. Würzburger Ziegellehrgang 2003.
- Pels-Leusden, C.-O. (1982). Formgebung. Kap. 10 im *Handbuch der Ziegelindustrie*, Wiesbaden 1982: Bauverlag.
- Penner, D. (2007). Die chemische Umgebung von Tonmineralien und ihr Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften. Vortrag im Rahmen des Fortbildungsseminars « Rheologische Charakterisierung keramischer Massen » der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG), 22.-23. Juni 2007, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, Höhr-Grenzhausen.
- Permien, Th.; Lagaly, G. (1995). The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds v. bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, No. 2, pp. 229 - 236.
- Pflug, R. (2000). Wasseraufbereitung und Schlammentsorgung – Die aktuelle Forderung an die Industrie der Steine und Erden. Sonderdruck aus *Steinbruch und Sandgrube* 93, 11 / 2000.
- Pflug, R. (2001). Wohin mit dem Schlamm? Möglichkeiten der wirtschaftlichen Verwertung von Mineralschlämmen. *Steinbruch und Sandgrube* 94, 6 / 2001, S. 6 - 7.
- Pontikes, Y.; Esposito, L.; Tucci, A.; Angelopoulos, G.N. (2007). Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass admixture. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), pp. 1657 - 1663.
- Priller, S. (2003). Trockner Aktivierung – Aktives Trocknen – Energiemanagement im Trockner und Ofenverbund. Vortrag zum 42. Würzburger Ziegellehrgang 2003.
- Remmler, T. (2007). Messmethoden und Messgeräte zur Ermittlung rheologischer Kenngrößen für keramische Rohstoffe und Massen. Vortrag im Rahmen des Fortbildungsseminars « Rheologische Charakterisierung keramischer Massen » der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG), 22.-23. Juni 2007, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, Höhr-Grenzhausen.

- Rentz, O.; Schmittinger, A.; Jochum, R.; Schultmann, F. (2001). Exemplarische Untersuchung der praktischen Umsetzung des integrierten Umweltschutzes in der Keramischen Industrie unter Beachtung der IVU-Richtlinie und der Erstellung von BVT-Merkblättern. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsprojekt 298 94 313/07. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe (TH). Im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- Rimpel, E. (2003). Additive zur Erhöhung der Plastizität und Verminderung des Pressenaufwandes. Vortrag zum 42. Würzburger Ziegellehrgang 2003.
- Rimpel, E.; Rehme, F. (2004). Additive zur Verringerung der Pressfeuchte und des Energiebedarfs bei der Formgebung. ZI Jahrbuch 2004, S. 41-52. Gütersloh: Bauverlag.
- Rimpel, E. (2005). Status quo der CO₂-Emissionen in der deutschen Ziegelindustrie. Ziegelindustrie International 7 / 2005, S. 8 - 13.
- Ritthoff, M.; Rohn, H.; Liedtke, Ch. (2002). MIPS berechnen – Ressourcenproduktivität von Produkten und Dienstleistungen. Wuppertal Spezial 27. Wuppertal: Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH. ISBN 3-929944-56-1.
- Rügner, O. (2000). Tonmineral-Neubildung und Paläosalinität im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Ruppik, M. (2005). Schnellbrand, Rohstoffe, Porosität. Vortrag zum 44. Würzburger Ziegellehrgang 2005.
- Sadunas, A.; Giraitis, R.; Sveikauskaite, A. (1997). Untersuchungen über den Einfluss zweiwertiger Ionen auf das Sintern. Ziegelindustrie International 3 / 97, S. 127 - 139.
- Schellenberg, W.; Weise, G.; Freyburg, E. (2000). Untersuchungen zu Füllern und Edelbrechsanoden. Straße und Autobahn 10 / 2000, S. 650 ff.
- Schlosser, M. (2005). Neuer Dachziegeltrockner mit Prallanströmung. Vortrag zum 44. Würzburger Ziegellehrgang 2005.
- Schmidt, D.; Schomburg, J.; Ullrich, B. (1988). Untersuchungen zum Verhalten des Friedländer Tones beim Erhitzen bis 1600 °C. Silikatechnik 39 (1988), Heft 9, S. 313 - 316.
- Schmidt, E. (1968). Die physikalischen und chemischen Veränderungen beim Ziegelbrand. Institut für Ziegelforschung Essen e.V.
- Schmidt, H. (1972). Zum Mineralbestand der Ziegelrohstoffe. Ziegelindustrie International 10 / 1972, S. 458 - 467.
- Schmidt, H.; Piltz, G. (1977). Über die Erhöhung der Frostfestigkeit von Dachziegeln und Verblendern. Ziegelindustrie International 10 / 77, S. 458 - 461.
- Schmidt, H. (1981a). Neuere Erkenntnisse über den Einfluss des Mineralbestandes auf die stofflichen Eigenschaften von grobkeramischen Massen und Erzeugnissen. Fortschr. Mineral 59, S. 227 - 266.
- Schmidt, H. (1981b). Chemische und physikalische Reaktionen in grobkeramischen Scherben beim Brennen. Teil 2. Ziegelindustrie International 08 / 81, S. 431 - 442.
- Schmidt-Bleck, F. (1994). Wieviel Umwelt braucht der Mensch? MIPS – Das Maß für ökologisches Wirtschaften. Basel: Birkhäuser Verlag.

- Schmidt-Bleek, F.; Bringezu, S.; Hinterberger, F.; Liedtke, C.; Spangenberg, J.; Stiller, H.; Welfens, M. J. (1998). Handbuch der Materialintensitätsanalyse MAIA. Berlin, Basel, Boston: Birkhäuser Verlag.
- Schmidt-Bleek, F. (2000). Das MIPS-Konzept: Weniger Naturverbrauch – mehr Lebensqualität durch Faktor 10. München: Knaur.
- Schön, M. (1970). Rheologische Untersuchungen im System Wasser-Ton-Email-Elektrolyt. *Rheological Acta – An international Journal of Rheology*, Band 9, Heft 1, S. 1 - 29.
- Scholze, H. (1988). Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. neubearb. Auflage. Berlin u. a.: Springer Verlag.
- Schüller, K.-H. (1993). Keramik. Buchkapitel in: Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993). Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993.
- Schüller, K.-H. (2007). Silikatkeramik. Buchkapitel in: Salmang, H., Scholze, H. (2007). Keramik. 7. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Hrsg. Telle, R. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Schütz, H.; Bringezu, S. (2008). Ressourcenverbrauch von Deutschland – aktuelle Kennzahlen und Begriffsbestimmungen. Erstellung eines Glossars zum „Ressourcenbegriff“ und Berechnung von fehlenden Kennzahlen des Ressourcenverbrauchs für die weitere politische Analyse. Texte 02/08. Forschungsbericht 363 01 134. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Umweltbundesamt. ISSN 1862-4804.
- Schwarz, A.; Freyburg, S. (2007). Interactions between sintering aids and clays within the sintering process of bricks. Vortrag, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, June 17 – 21, 2007, Berlin.
- Schwarz-Tatarin, A.; Knorr, M.; Freyburg, S. (2008). Influence of micro-structural, solid additives on the working properties of high-lime component ceramic bodies. Paper Juniorstav 2008, 10th Technical Conference for Doctoral Study, Faculty of Civil Engineering, University of Technology, Brno, 23rd January 2008.
- Środoń, J. (2006). Identification and quantitative analysis of clay minerals. Chapter 12.2 in: Bergaya, F.; Theng, B. K. G., Lagaly, G.: Handbook of clay science. First edition. Amsterdam: Elsevier 2006.
- Stevanov, S. (1978). Die Frostbeständigkeit keramischer Scherben. *Ziegelindustrie International* 7 / 78, S. 370 - 377.
- Stolle, G. (1996). Einsatz von Gesteinsmaterial des Thüringer Schiefergebirges zur Herstellung von Pflasterklinkern. *Keramische Zeitschrift* 7 / 96, S. 574 ff.
- Strohmenger, P. (2003). Energiesparender Herdwanenofen mit Wärmetauschersystem. *Keramische Zeitschrift* 55, 5 / 2003, S. 350 - 352.
- Šveda, M. (2000). Einfluss von Kalziumkarbonat auf die physikalischen Eigenschaften des Scherbens, Teil 1. *Ziegelindustrie International* 1-2 / 2000, S. 40 - 46. Teil 2. *Ziegelindustrie International* 4 / 2000, S. 30 - 35.
- Šveda, M. (2001). Die Verwertung von sandigem Staub bei der Ziegelherstellung. *Ziegelindustrie International* 4 / 2001, S. 44 - 50.
- Tammann, G.; Hesse, W. (1926). Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. anorg. allg. Chem.* 156 (1926), S. 245 - 257.
- Tammann, G. (1933). Der Glaszustand. Leipzig: L. Voß, 1933.

- Telle, R. (2007a). Brand. Buchkapitel in: Salmang, H., Scholze, H. (2007). *Keramik*. 7. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Hrsg. Telle, R. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Telle, R. (2007b). Sintern. Buchkapitel in: Salmang, H., Scholze, H. (2007). *Keramik*. 7. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Hrsg. Telle, R. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Torres, P.; Fernandes, H. R.; Agathopolos, S.; Tulyaganov, D. U.; Ferreira, J. M. F. (2004). Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), pp. 3177 - 3185.
- Tretau, A. (2005). Energie zur Trocknung. Vortrag zum 44. Würzburger Ziegellehrgang 2005.
- Tucci, A., Esposito, L.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Rambaldi, E. (2004). Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), pp. 83 - 92.
- Tucci, A., Esposito, L.; Malmusi, L.; Rambaldi, E. (2007). New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), pp. 1875 - 1881.
- Tulyaganov, D. U.; Tukhtaev, M. E.; Escalante, J. I.; Ribeiro, M. J.; Labrincha, J. A. (2002). Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earthaluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), pp. 1775 - 1782.
- Uhlmann, M.; Olschewski, C.; Landeck, S.; Bauer, M.; Vieth, S. (2008). Rheologische Eigenschaften von Suspensionen aus silanisierten Keramikpulvern, Teil 1. *Keramische Zeitschrift* 60 (2008), Nr. 1, S. 6 - 9.
- Vissing, L. (2003). Der Energieverbrauch in der dänischen Ziegelindustrie. *Ziegelindustrie International* 3 / 2003, S. 21 - 27.
- Vogel, R. (2007). Eine Messzelle für Spezialmörtel. Vortrag zum 16. Regensburger Baustoffkolloquium, 14. März 2007. Download unter: <http://www.vogel-labor.de/>.
- Vogel, W. (1988). *Glaschemie*. 3. völlig überarb. und aktual. Auflage. Berlin u. a.: Springer Verlag.
- Vogt, St.; Vogt, R. (2003/2004). Zusammenhang zwischen Mineralbestand und fertigungstechnischen Eigenschaften von natürlichen Tonvorkommen und daraus hergestellten Massen für die Grobkeramik – Teil 1: Grundlagen der Tonmineralogie und Primärdaten der Tonminerale. *ZI Jahrbuch* 2003, S. 114-126, Teil 2: Fertigungstechnische Eigenschaften, Verwertbarkeitseinschätzungen sowie Masseoptimierungen. *ZI Jahrbuch* 2004, S. 73-103. Gütersloh: Bauverlag.
- Volf, M. B.; Bohuslav, M. (1984). *Chemical approach to glass*. Amsterdam u. a.: Elsevier.
- Von Platen, H.; Winkler, H. G. F. (1958). Plastizität und Thixotropie von fraktionierten Tonmineralen. *Colloid & Polymer Science*, Vol. 158, No. 1, S. 3 – 22.
- Wachholz, E.; Hennicke, H. W. (1989-1991). Natursteinmehle in keramischen Massen – 1. Eigenschaften und Sinterverhalten. *Keramische Zeitschrift* 41 (1989), Nr. 5, S. 328 ff. – 2. Einfluss der Korngröße sowie Einsatzbereiche. *Keramische Zeitschrift* 41 (1989), Nr. 9, S. 650 ff. – 3. Einsatz in der Produktion. *Keramische Zeitschrift* 42 (1990), Nr. 7, S. 478 ff. Fortsetzung, *Keramische Zeitschrift* 43 (1991), Nr. 3, S. 166 ff.
- Wagner, Ch. (2005). Schnelltrocknung von maschinell gefertigten Handstrichziegeln. Vortrag zum 44. Würzburger Ziegellehrgang 2005.
- Wagner, S.; Harr, B.; Meyer, U. (1998). Ökologisches Bauen mit Ziegeln. Arbeitsgemeinschaft Mauerziegel e. V. im Bundesverband der deutschen Ziegelindustrie e. V. Download unter: <http://ziegel.de/frameset.php?m=amz> → Ökologie.

Warren, B. E. (1933). Z. kristallogr. Minerlog. Petrogr. 86 (1933), S. 349.

Winkler, H. G. F. (1959). Das Problem der Frostbeständigkeit von Dachziegeln. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 36 (1959), S. 327 - 332.

Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie (2003). Data table on the material intensity (MIT) of different materials, fuels and transport services according to the MIPS concept, Version 2: 2003.10.28. www.mips-online.info.

Wurbs, J.; Nickel, R.; Rohn, H.; Liedtke, Ch. (1996). Materialintensitätsanalysen von Grund-, Werk- und Baustoffen (5). Der Werkstoff Glas – Materialintensität von Behälterglas und Flachglas. Die 0,33l Verpackung aus Aluminium, Weißblech und Glas. Wuppertal Papers 64. Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie, ISSN 0949-5266.

Xuanye, Z.; Guansheng, L.; Juan, G. (2005). Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten stark kalziumhaltiger Industriereststoffe in Ziegeln. Ziegelindustrie International 11 / 2005, S. 35 - 44.

Zachariasen, W. J. (1932). The structure of glasses. J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1932), pp. 3841-3851.

ANLAGEN

VERZEICHNIS DER ANLAGEN

1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	153
1.1	Tonrohstoffe.....	153
1.2	Gesteinsmehle.....	155
1.3	Glasmehle.....	157
2	Eigenschaften der ungebrannten Massen.....	159
2.1	Anmachwassergehalt	159
2.2	Direkter Scherversuch	161
2.3	Rotationsrheometrie	163
2.4	Lösungsangriff der Glasmehle	165
2.5	Trockenbiegefestigkeit.....	166
2.6	ESEM – EDX-Analysen.....	168
3	Scherbeneigenschaften	169
3.1	Zusatz von Gesteinsmehlen	169
3.2	Zusatz von Glasmehlen	198
3.3	Mittlere Porenradien.....	223
3.4	Wasserlösliche Salze nach DIN EN 771-1.....	225
4	Statistik und Mathematische Modellierung	226
4.1	Reproduzierbarkeit Gradientenbrand	226
4.2	Einfluss von Gesteinsmehlen.....	227
4.3	Einfluss von Glasmehlen.....	229
5	Materialintensitätsanalyse	231

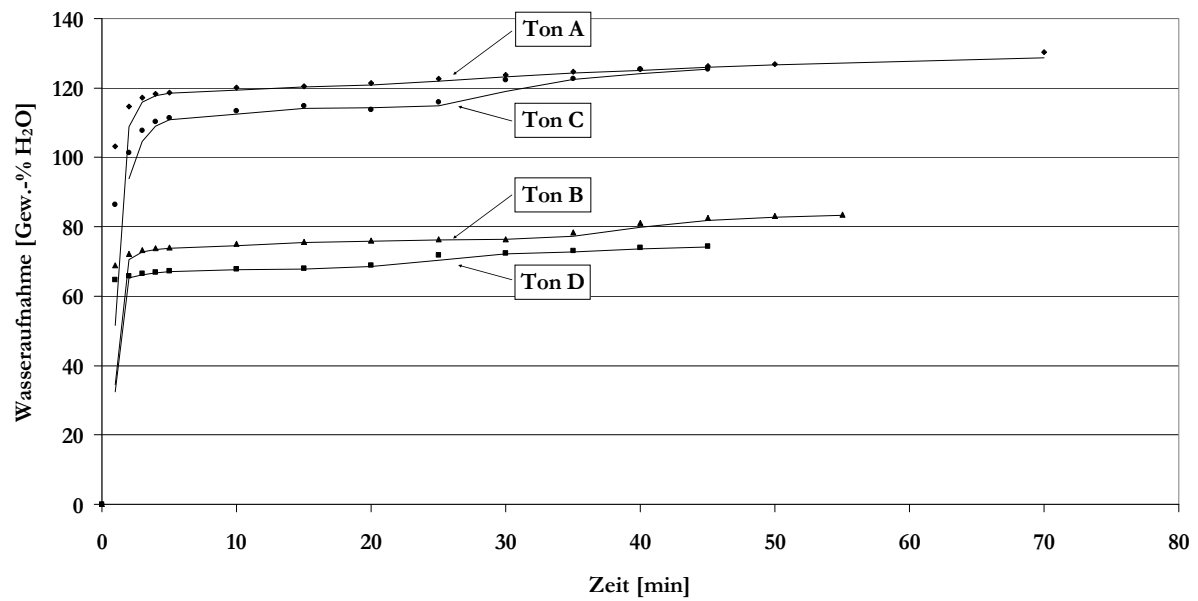
1 CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE

1.1 Tonrohstoffe

Anlage 1-1: Charakteristische Kennwerte der verwendeten Tone

Mineralogische Zusammensetzung [%]	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
Quarz	7	32	30	37
Feldspat	2	13	11	7
Eisenminerale	1	5	4	1
Caldit/Dolomit	0	3	1	20
Kaolinit	72	8	15	15
Muskovit	5	39	20	20
illitische Wechsellagerungsminerale	13		18	
Smectit				
Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
SiO ₂	55,27	60,13	59,65	57,87
Al ₂ O ₃	36,70	18,23	19,74	13,05
Fe ₂ O ₃	3,26	9,10	7,92	7,31
CaO	0,20	1,34	5,34	13,32
MgO	0,23	2,74	1,61	2,19
MnO				0,12
TiO ₂	2,55	1,24	0,72	0,67
K ₂ O	1,50	4,97	3,00	3,56
Na ₂ O	0,12	0,96	0,48	1,11
SO ₃	0,01	0,78	1,30	0,59
Cl		0,12		
P ₂ O ₅	0,15	0,38	0,24	0,21
Anteil organischer Bestandteile [Gew.-%]	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
Gewichtsverlust bei 300 °C (DTA)			3,4	
Wasserlösliche Ionen [mmol/l]	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
Cl	0,01	0,00	0,00	0,01
S	0,03	0,21	0,10	0,06
N	0,00	0,00	0,00	0,05
Ca	0,04	0,25	0,27	0,20
Mg	0,02	0,05	0,05	0,03
K	0,02	0,05	0,04	0,01
Na	0,01	0,01	0,02	0,00
pH-Wert	6,3	7,6	8,9	9,2
Kationenaustauschkapazität	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
KAK [meq/100g]	12	14	28	10
Spezifische Oberfläche [m²/g]	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
BLAINE [m²/g]	0,73	0,25	0,38	0,55
BET [m²/g]	49,74	35,78	24,22	14,98
Partikelgrößenverteilung	Ton A	Ton B	Ton C	Ton D
mittl. Korngröße x _m [µm]	1,44	22,14	11,21	12,99
häufigste Korngröße x _{modal} [µm]	0,57	37,97	2,27	11,29
Korngröße bei 50% Durchgang x ₅₀ [µm]	0,63	9,01	4,93	7,62

Anlage 1-2: Wasseraufnahmeverhalten der Tone nach Enslin

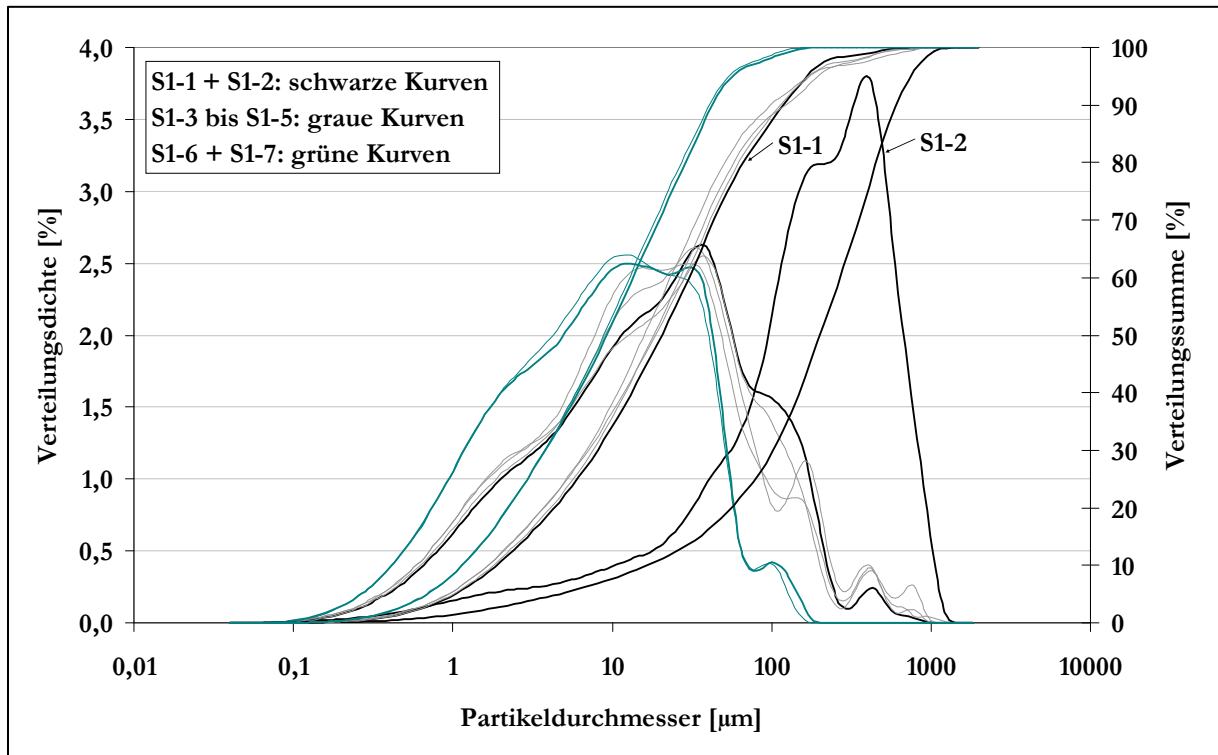


1.2 Gesteinsmehle

Anlage 1-3: Charakteristische Kennwerte der verwendeten Gesteinsmehle

Mineralogische Zusammensetzung [%]	S1/1	S1/2	S1/6	S2	S3	S4	S5
Quarz	38	47	38	6	31	31	36
Feldspäte + Hornblende	53	45	54	33	26	41	52
Eisenminerale	0	0	0	0	0	0	0
Calzit + Dolomit	1	1	1	24	1	8	1
Kaolinit	0	0	0	0	0	0	0
Chlorit	3	2	3	20	5	4	3
Glimmer	3	4	3	0	38	16	7
quellfähige Dreischichtsilikate	0	0	0	18	0	0	0
Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]	S1/1	S1/2	S1/6	S2	S3	S4	S5
SiO ₂	64,87	68,56	67,41	36,03	54,99	54,08	59,74
Al ₂ O ₃	14,99	14,12	14,17	12,45	23,78	21,19	16,11
Fe ₂ O ₃	5,93	4,82	5,84	23,64	9,40	12,15	6,30
CaO	3,18	2,24	2,99	14,13	1,64	1,63	6,76
MgO	1,08	0,48	1,26	8,74	1,61	3,03	2,88
MnO	0,07	0,17			0,61		
TiO ₂	0,85	0,56	0,78	1,42	0,99	0,87	0,64
K ₂ O	4,37	4,85	4,36	0,65	5,44	5,40	5,10
Na ₂ O	4,11	3,98	3,20	2,02	0,80	1,65	2,48
SO ₃	0,23			0,17	0,65		
Cl					0,09		
P ₂ O ₅	0,32	0,21		0,75			
Anteil organischer Bestandteile [Gew.-%]	S1/1	S1/2	S1/6	S2	S3	S4	S5
Gewichtsverlust bei 300 °C (DTA)							
Wasserlösliche Ionen [mmol/l]	S1/1	S1/2	S1/6	S2	S3	S4	S5
Cl	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
S	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,10
N	0,08	0,06	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
Ca	0,13	0,14	0,11	0,16	0,12	0,12	0,20
Mg	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,02
K	0,04	0,04	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02
Na	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
pH-Wert	9,6	9,4	9,7	9,3	9,6	8,5	9,5
Spezifische Oberfläche [m ² /g]	S1/1	S1/2	S1/6	S2	S3	S4	S5
BLAINE [m ² /g]	0,4415	0,065	0,69	0,305	0,673	0,735	0,595
BET [m ² /g]	1,6898	0,5743	2,1533	5,6757	5,1713	6,546	3,9745
Partikelgrößenverteilung	S1/1	S1/2	S1/6	S2	S3	S4	S5
mittl. Korngröße x _m [μm]	45,49	266,7	17,49	10,73	28,68	32,53	40,33
häufigste Korngröße x _{modal} [μm]	37,97	429,2	13,61	37,97	37,97	41,68	41,68
Korngröße bei 50% Durchgang x ₅₀ [μm]	20,46	201	9,253	12,94	17,64	20,63	17,46

Anlage 1-4: Einfluss der Aufmahlung auf die Partikelgrößenverteilung des Granodioritmehls (schwarze Kurven: nicht aufgemahlen; graue Kurven: Mahldauern 5 min (S1-3), 10 min (S1-4) und 15 min (S1-5); grüne Kurven: Mahldauern 1 h (S1-6) und 5 h (S1-7))

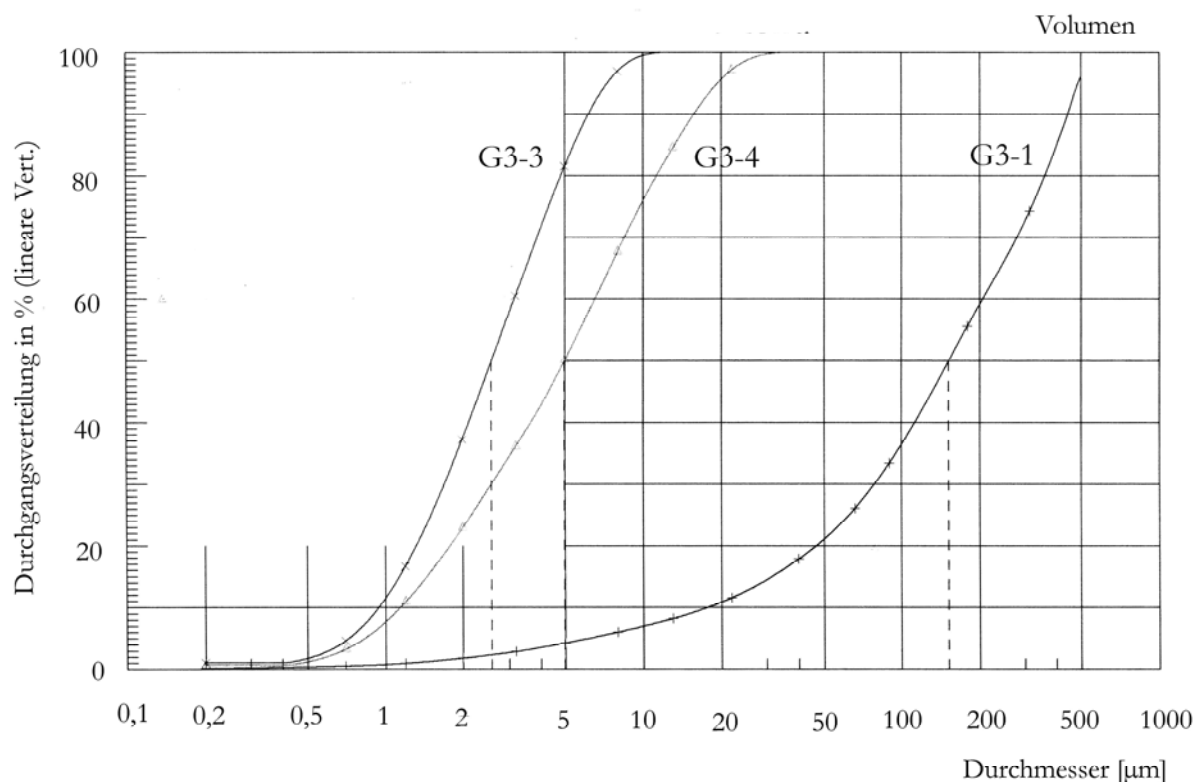


1.3 Glasmehle

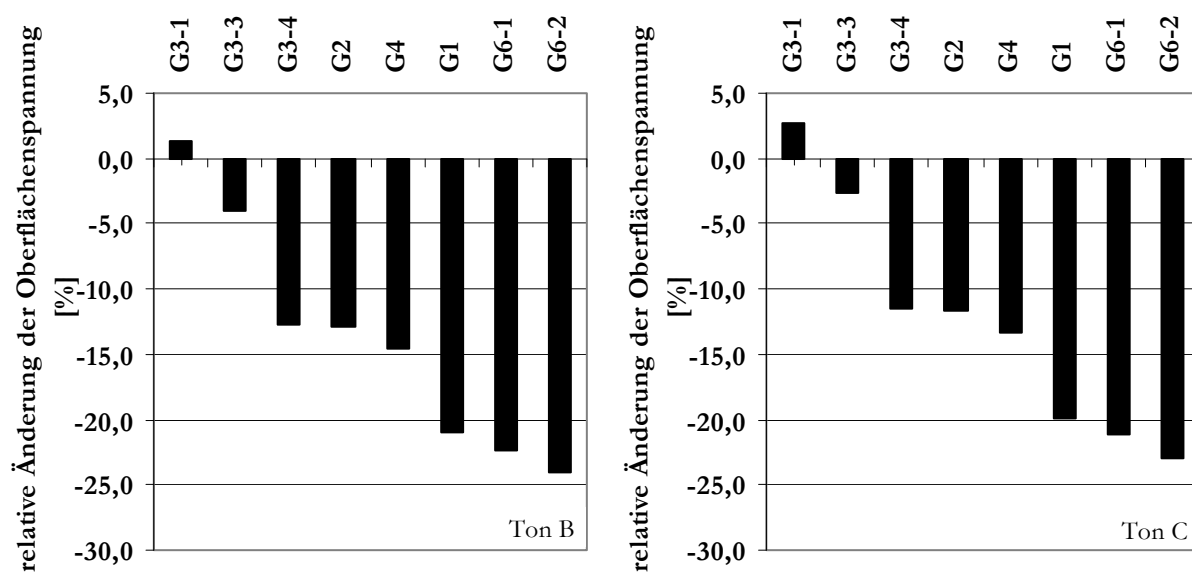
Anlage 1-5: Charakteristische Kennwerte der verwendeten Glasmehle und glashaltigen Reststoffe

Mineralogische Zusammensetzung [%]	G1	G2	G3.1	G3.3	G3.4	G4	G6.1	G6.2
Quarz						2	1	13
amorpher Anteil	100	100	100	100	100	98	99	87
Chemische Zusammensetzung des Glases [Gew.-%]	G1	G2	G3.1	G3.3	G3.4	G4	G6.1	G6.2
SiO ₂	69,71	69,65	61,00	61,00	61,00	70,39	70,81	47,30
Al ₂ O ₃	1,96	0,77	16,00	16,00	16,00	1,93	2,27	13,57
Fe ₂ O ₃	0,51	0,00				1,59		1,89
CaO	10,93	10,37	8,00	8,00	8,00	9,00	12,65	11,03
MgO	0,85	1,73	3,00	3,00	3,00	3,21	1,58	2,25
MnO	0,00	0,32						
TiO ₂	0,11	0,07						0,25
K ₂ O	1,05	0,38				0,30	0,78	3,00
Na ₂ O	14,86	16,24				11,59	10,92	7,76
SO ₃	0,00	0,28						
B ₂ O ₃			8,00	8,00	8,00			
P ₂ O ₅	0,02	0,21						
BaO			4,00	4,00	4,00			
Anteil organischer Bestandteile [Gew.-%]	G1	G2	G3.1	G3.3	G3.4	G4	G6.1	G6.2
Gewichtsverlust bei 300 °C (DTA)						1,04	0,91	1,18
Wasserlösliche Ionen [mmol/l]	G1	G2	G3.1	G3.3	G3.4	G4	G6.1	G6.2
Cl	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,06
S	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01
N	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,06	0,10	0,06	0,09	0,06	0,16	0,07	0,11
Mg	0,01	0,04	0,02	0,21	0,17	0,07	0,01	0,01
K	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01
Na	0,19	0,24	0,00	0,01	0,01	1,42	0,15	0,13
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
pH-Wert	10,0	10,0	7,7	10,2	10,0	10,1	9,8	9,9
Spezifische Oberfläche [m ² /g]	G1	G2	G3.1	G3.3	G3.4	G4	G6.1	G6.2
BLAINE [m ² /g]	0,32	0,28	0,08	1,24	0,95	0,71	0,04	0,07
BET [m ² /g]	0,60	0,47	0,12	3,34	2,30	2,88	0,11	0,24
Partikelgrößenverteilung	G1	G2	G3.1	G3.3	G3.4	G4	G6.1	G6.2
mittl. Korngröße x _m [µm]	22,6	32,5	248,9	3,9	5,5	8,3	317,8	305,6
häufigste Korngröße x _{modal} [µm]	41,7	45,8	203,5	2,3	7,1	7,8	269,2	203,5
Korngröße bei 50% Durchgang x ₅₀ [µm]	17,2	24,1	181,8	2,5	3,8	5,6	244,9	199,1

Anlage 1-6: Einfluss der Aufmahlung auf die Partikelgrößenverteilung des Alumoborosilicatglases G3 (G3-3: 3 kg/h bzw. 500 kWh/t; G3-4: 5 kg/h bzw. 300 kWh/t)



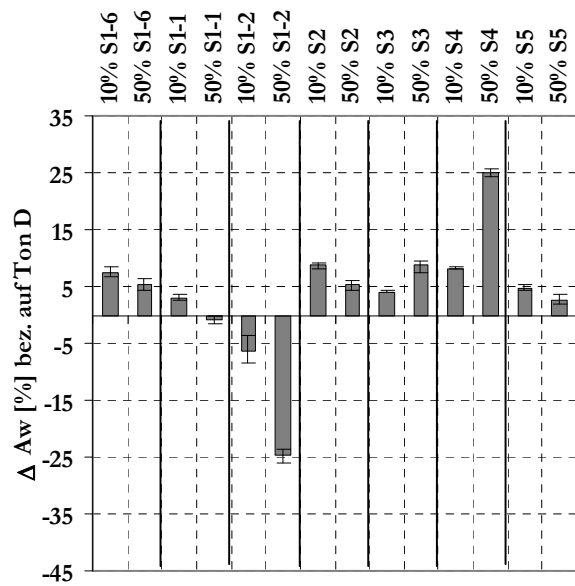
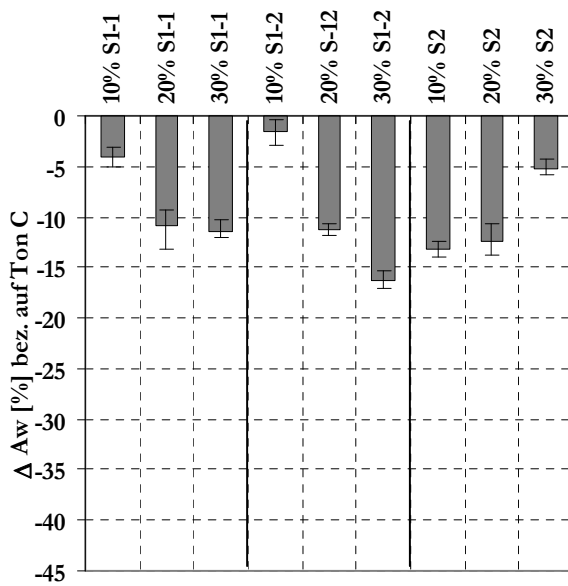
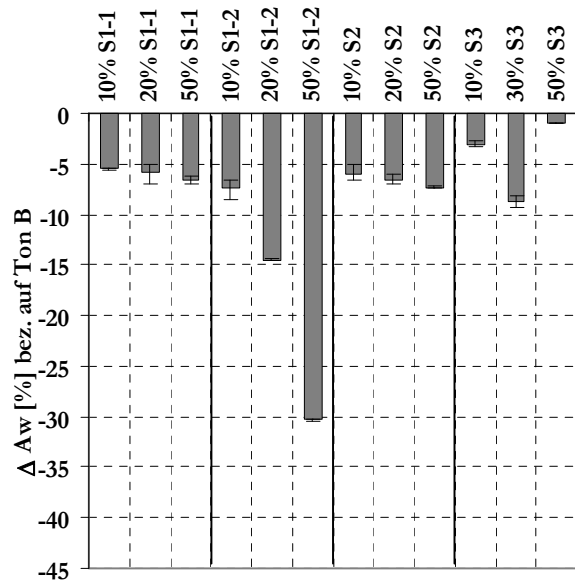
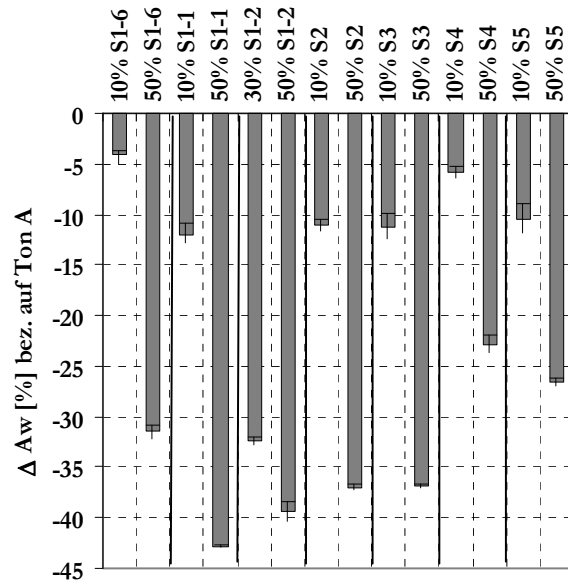
Anlage 1-7: Relative Änderung der Oberflächenspannung des Wassers infolge Glasmehlzugabe bezogen auf die Tone B und C



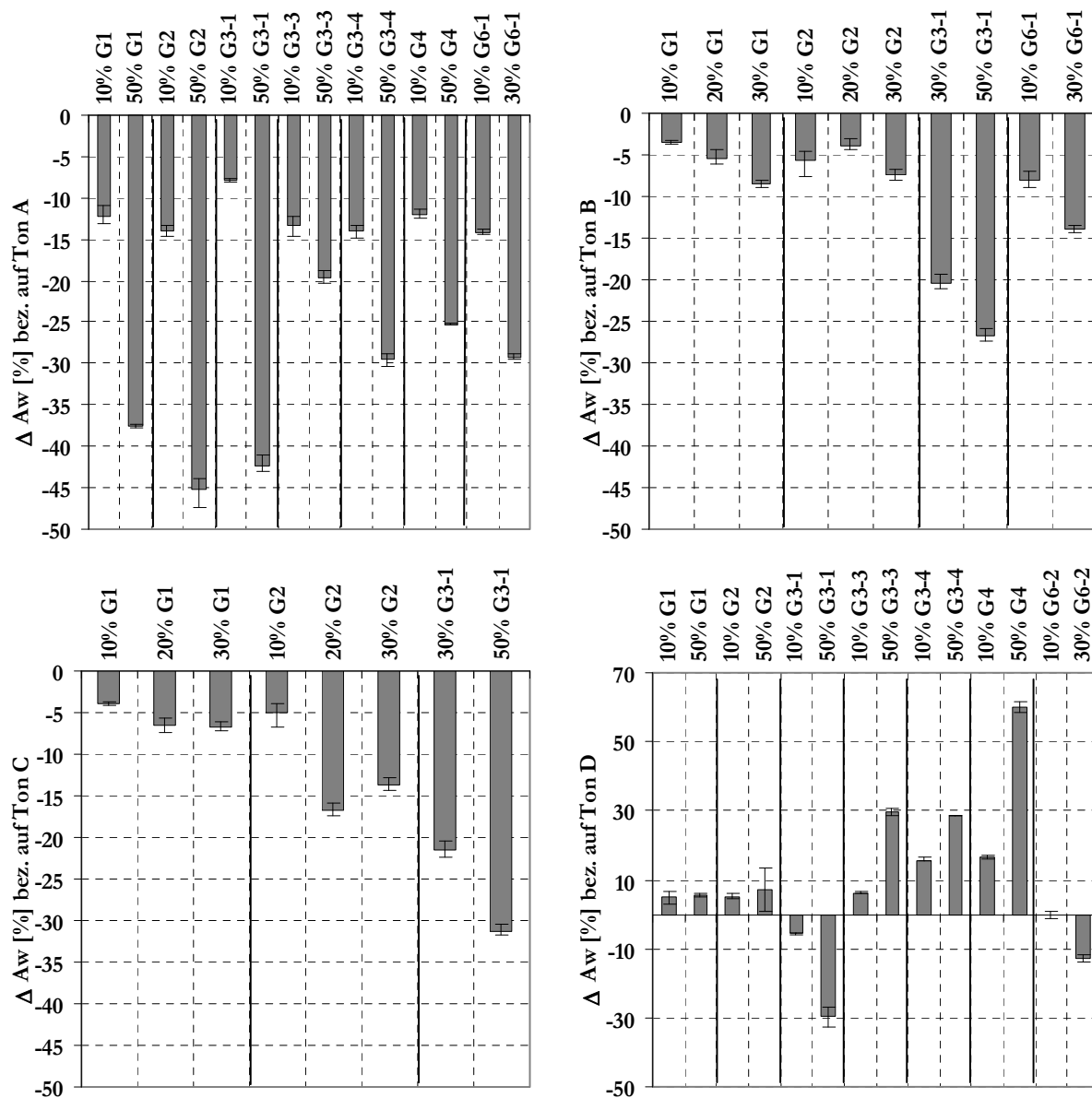
2 EIGENSCHAFTEN DER UNGEBRANNTEN MASSEN

2.1 Anmachwassergehalt

Anlage 2-1: Relative Änderung der Anmachwassergehalte infolge Gesteinsmehlzugabe zu den Tonen A (o. li.), B (o. re.), C (u. li.) und D (u. re.) zum Erreichen einer plastischen, verpressfähigen Konsistenz



Anlage 2-2: Änderung der Anmachwassergehalte infolge Glasmehlzugabe zu den Tonen A (o. li.), B (o. re.), C (u. li.) und D (u. re.) zum Erreichen einer plastischen, verpressfähigen Konsistenz



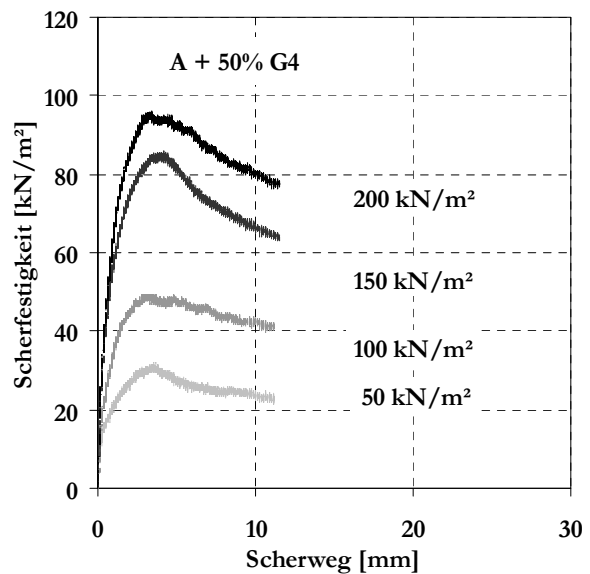
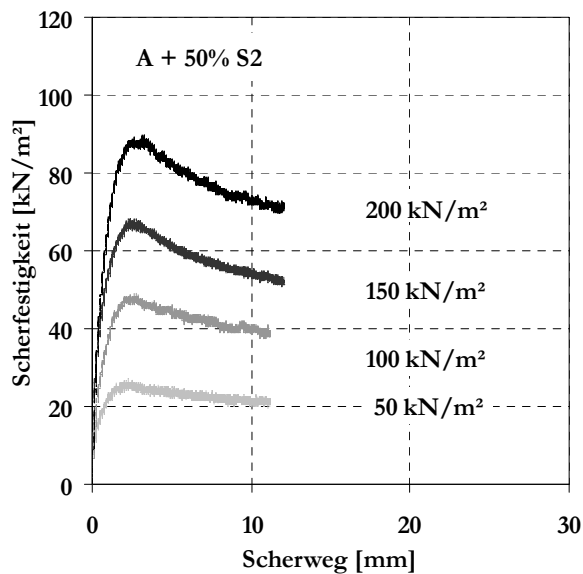
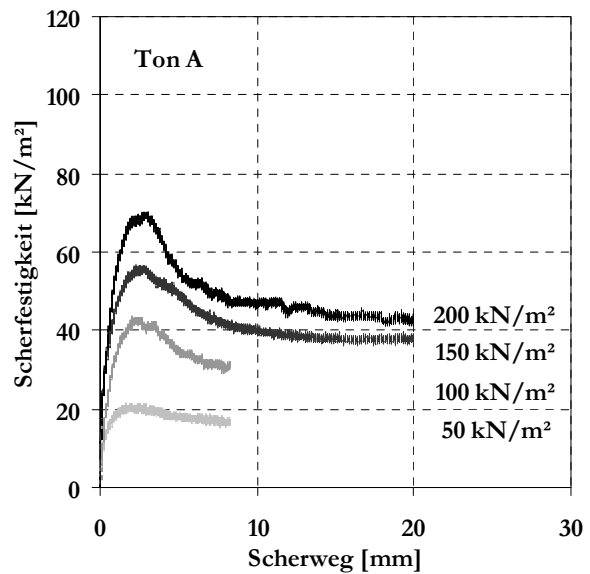
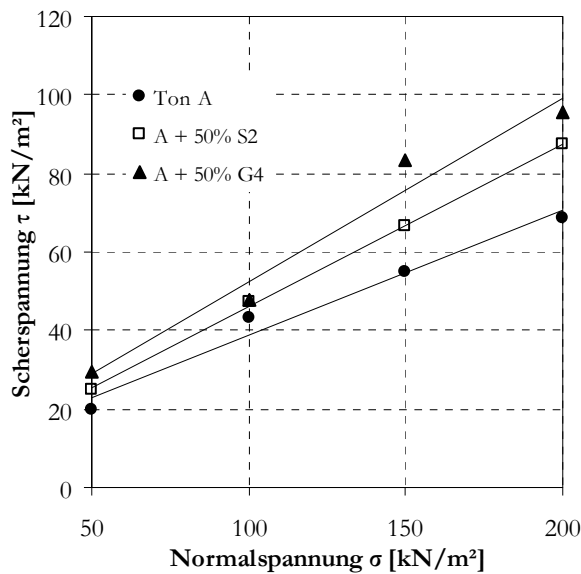
Anlage 2-3: Anmachwassergehalte für eine Stauchhöhe von 2 cm nach Pfefferkorn

Probe	Aw ₂ [%]	Probe	Aw ₂ [%]	Probe	Aw ₂ [%]
Ton A	51,4	Ton B	25,69	Ton C	37,76
A + 50% S2	31,07	B + 50% S2	24,32	C + 50% S2	30,53
A + 50% G4	46,13	B + 50% G4	38,45	C + 50% G4	43,79
Probe	Aw ₂ [%]	Probe	Aw ₂ [%]	Probe	Aw ₂ [%]
Ton D	22,49	D + 10% S1-2	22,00	D + 10% G1	21,93
D + 10% S1-6	17,83	D + 30% S1-2	18,60	D + 30% G1	21,64
D + 30% S1-6	19,37	D + 50% S1-2	16,25	D + 50% G1	21,35
D + 50% S1-6	23,52	D + 10% S2	22,24	D + 10% G4	25,59
D + 10% S1-1	21,47	D + 30% S2	22,54	D + 30% G4	36,28
D + 30% S1-1	24,05	D + 50% S2	21,94	D + 50% G4	43,62
D + 50% S1-1	24,44				

2.2 Direkter Scherversuch

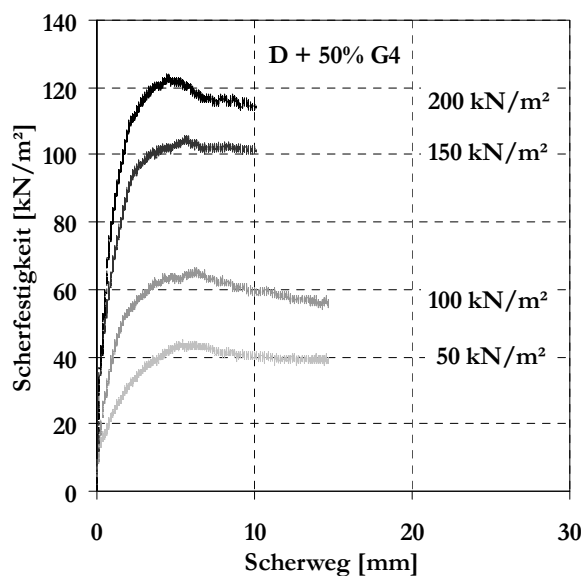
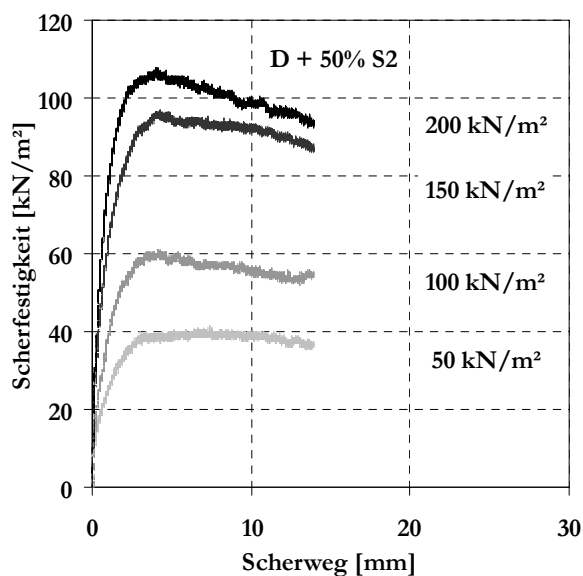
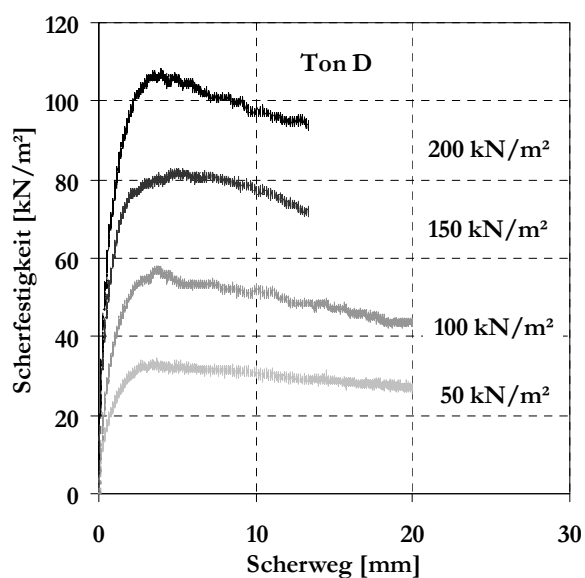
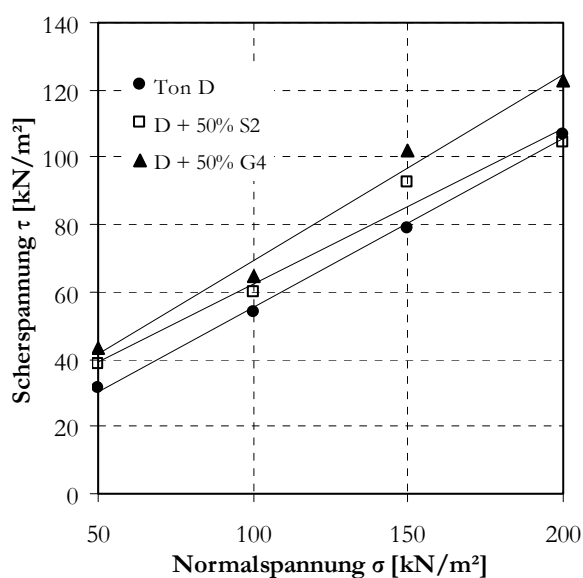
Anlage 2-4: Direkter Scherversuch für den Ton A sowie ohne und mit jeweils 50 % Diabasmehl S2 bzw. alkalihaltigem Glasmehl G4 (Rahmenschergerät, Belastungsgeschwindigkeit im Konsolidierungsvorgang von 2 kPa/min, Vorschubgeschwindigkeit im Schervorgang 0,003 mm/min, Tastzeit 30 s)

Normalspannung σ [kN/m ²]	Scherspannung τ [kN/m ²]		
	Ton A	A + 50% S2	A + 50% G4
50	19,96	24,69	29,56
100	43,29	47,25	47,86
150	55,16	66,44	83,51
200	68,75	87,34	95,73



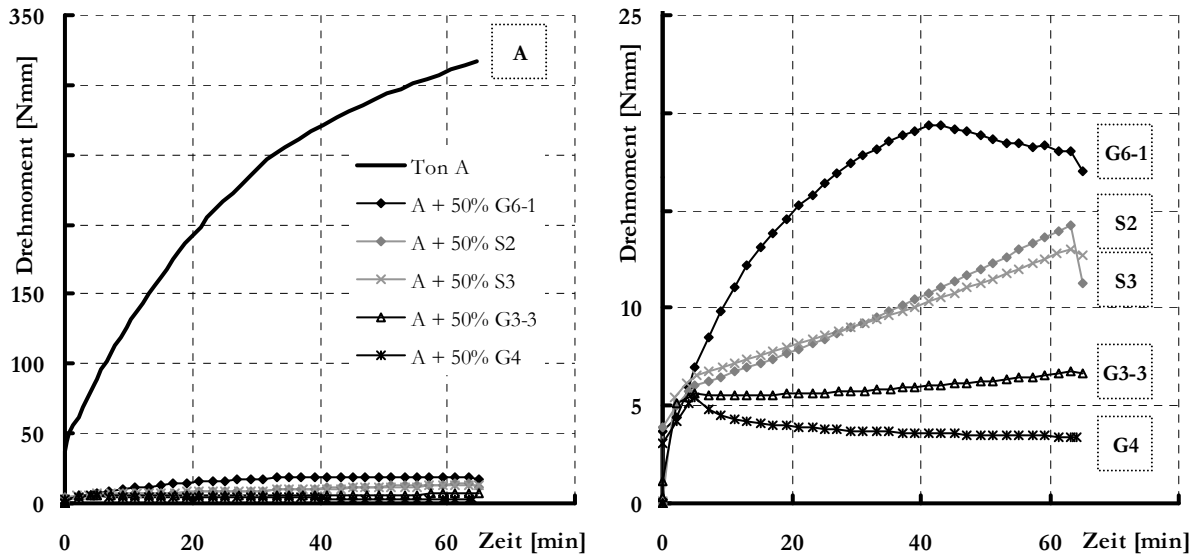
Anlage 2-5: Direkter Scherversuch für den Ton D sowie ohne und mit jeweils 50 % Diabasmehl S2 bzw. alkalihaltigem Glasmehl G4 (Rahmenschergerät, Belastungsgeschwindigkeit im Konsolidierungsvorgang von 2 kPa/min, Vorschubgeschwindigkeit im Schervorgang 0,003 mm/min, Tastzeit 30 s)

Normalspannung σ [kN/m ²]	Scherspannung τ [kN/m ²]		
	Ton D	D + 50% S2	D + 50% G4
50	31,54	38,4	43,13
100	54,27	60,21	64,48
150	78,78	92,65	102,1
200	106,7	104,57	123,01

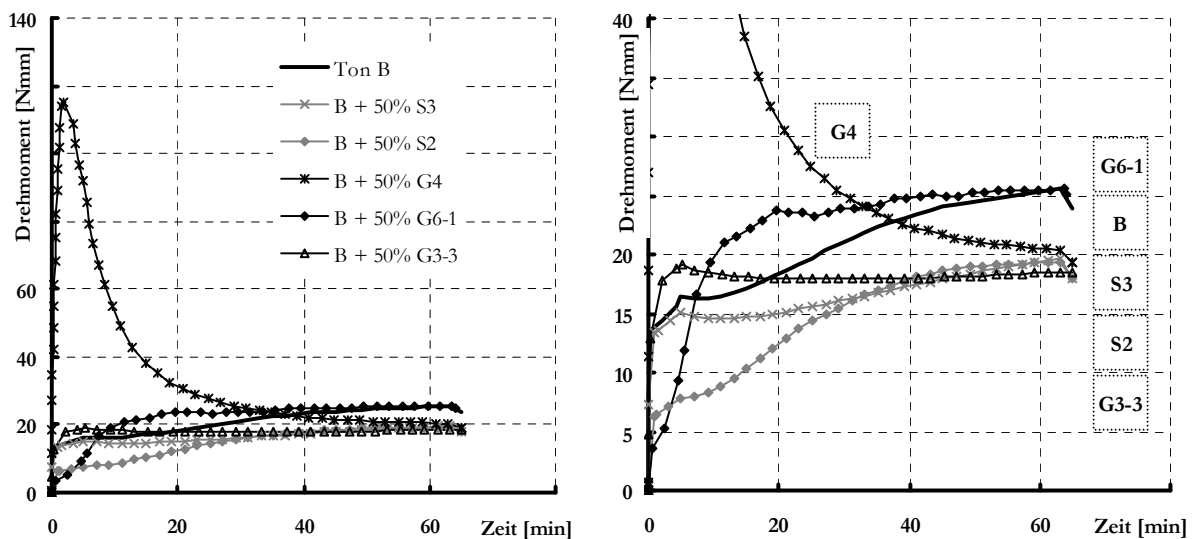


2.3 Rotationsrheometrie

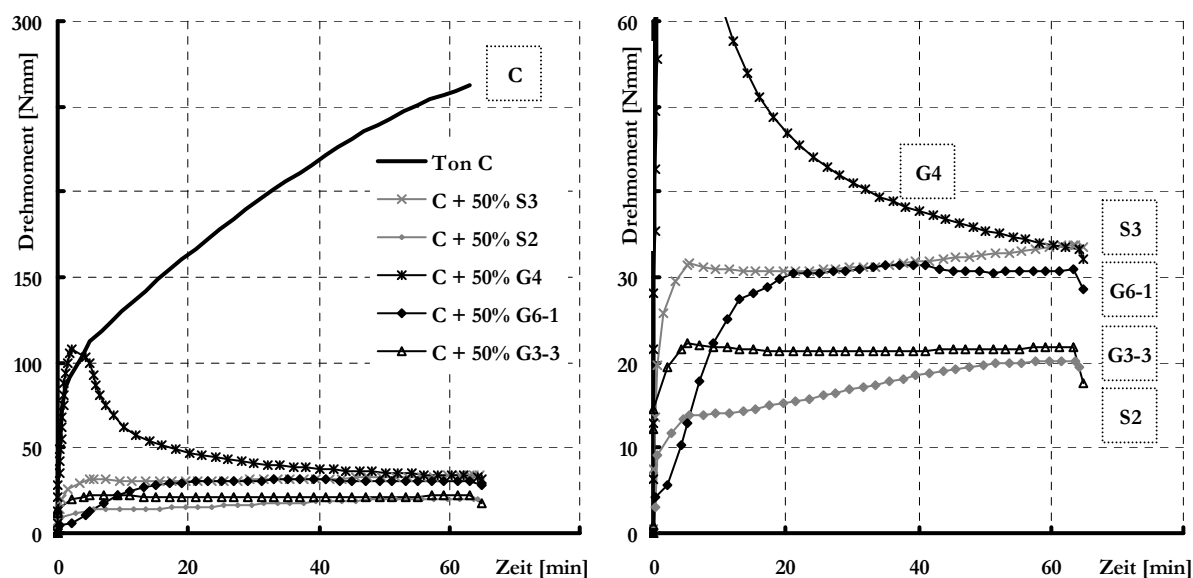
Anlage 2-6: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen des Tons A (Wassergehalte 115 % bezogen auf den Feststoff, Versätze: 50% Ton A + 50% Zusatzstoff; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)



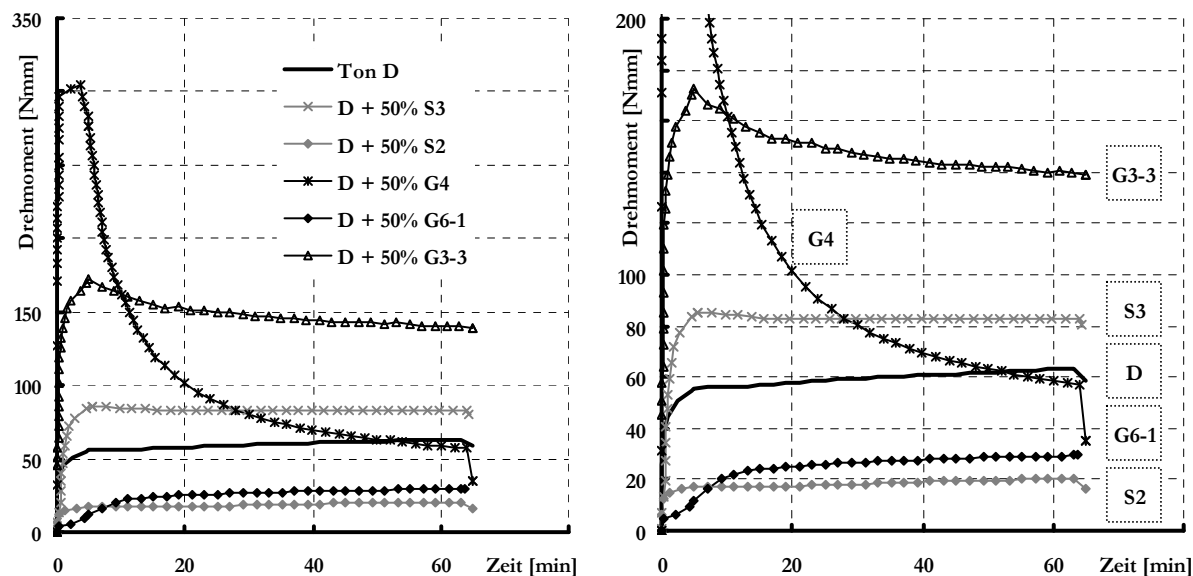
Anlage 2-7: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen des Tons B (Wassergehalte 75 % bezogen auf den Feststoff, Versätze: 50% Ton B + 50% Zusatzstoff; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)



Anlage 2-8: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen des Tons C (Wassergehalte 75 % bezogen auf den Feststoff, Versätze: 50% Ton C + 50% Zusatzstoff; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)

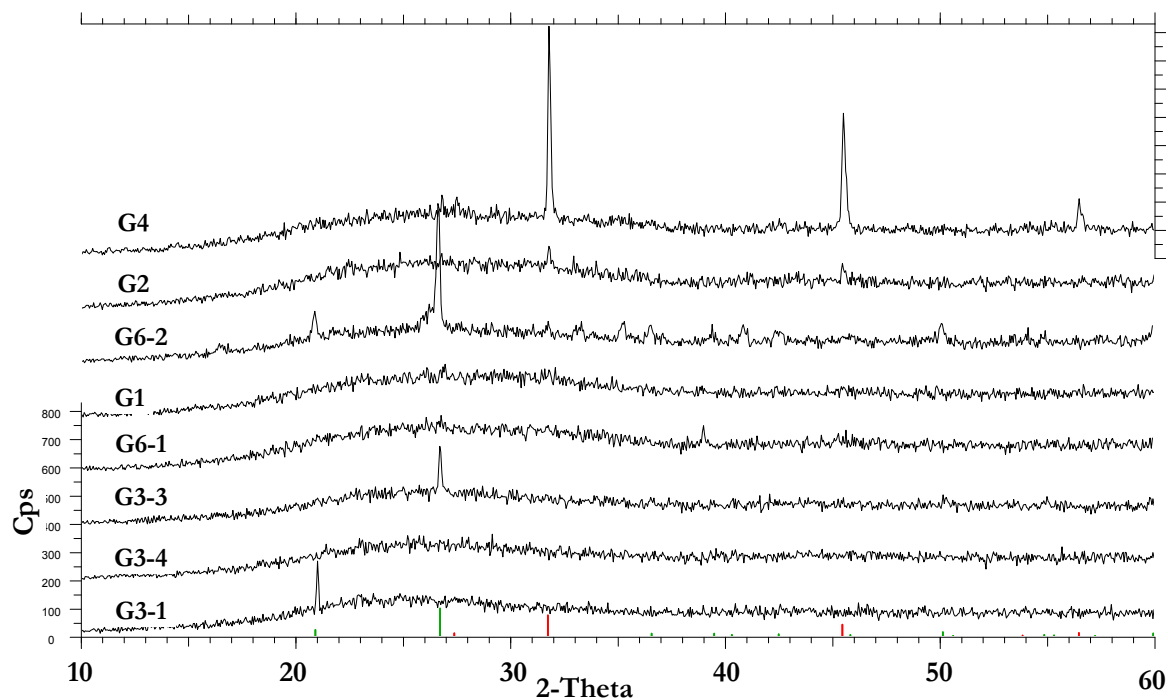


Anlage 2-9: Fließverhalten von Ton- und Versatzsuspensionen des Tons D (Wassergehalte 55 % bezogen auf den Feststoff, Versätze: 50% Ton D + 50% Zusatzstoff; Messbeginn nach 30 Minuten Ruhephase, Messregime: 0-60 U/min in 5 min, 60 U/min für 60 min)



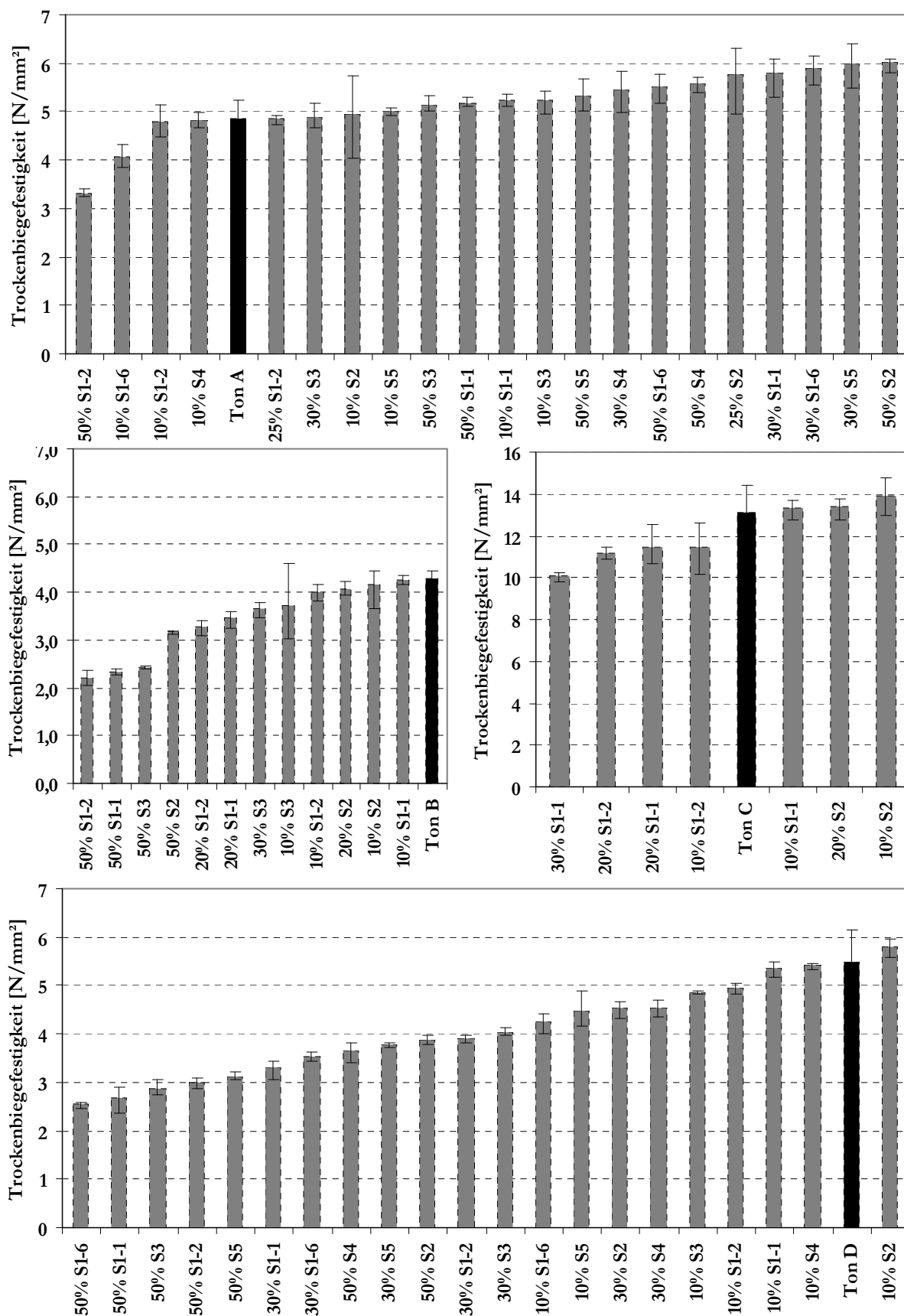
2.4 Lösungsangriff der Glasmehle

Anlage 2-10: Röntgendiffraktogramme zum Nachweis von Alkalichloriden (NaCl) nach Suspensieren der Glasmehle in verdünnter Salzsäure

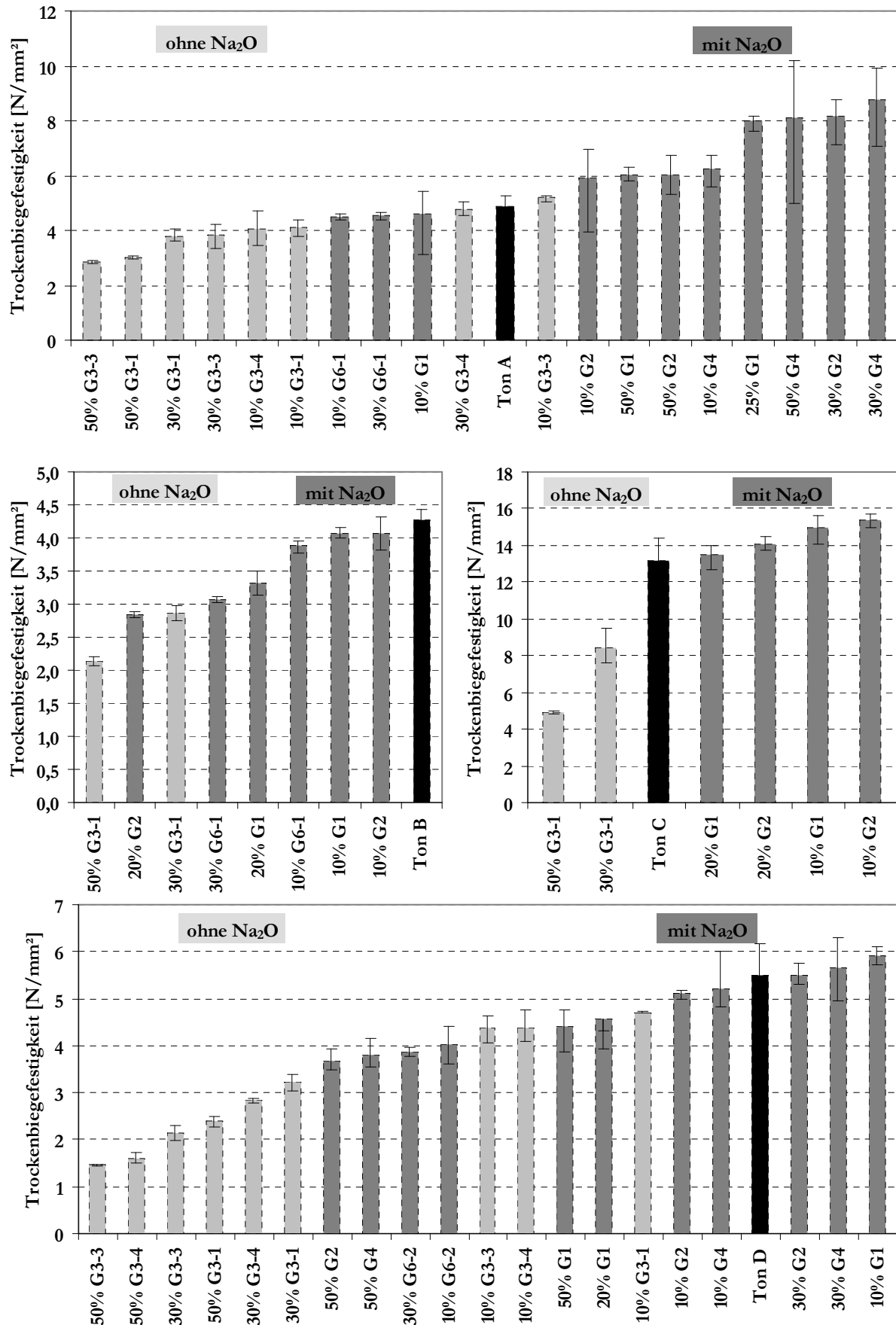


2.5 Trockenbiegefestigkeit

Anlage 2-11: Trockenbiegefestigkeiten der Tone A bis D unter Zusatz von Gesteinsmehlen (Mittelwerte aus 3-5 Einzelwerten; schwarze Balken: Tone ohne Gesteinsmehl, graue Balken: Tone mit Gesteinsmehl)

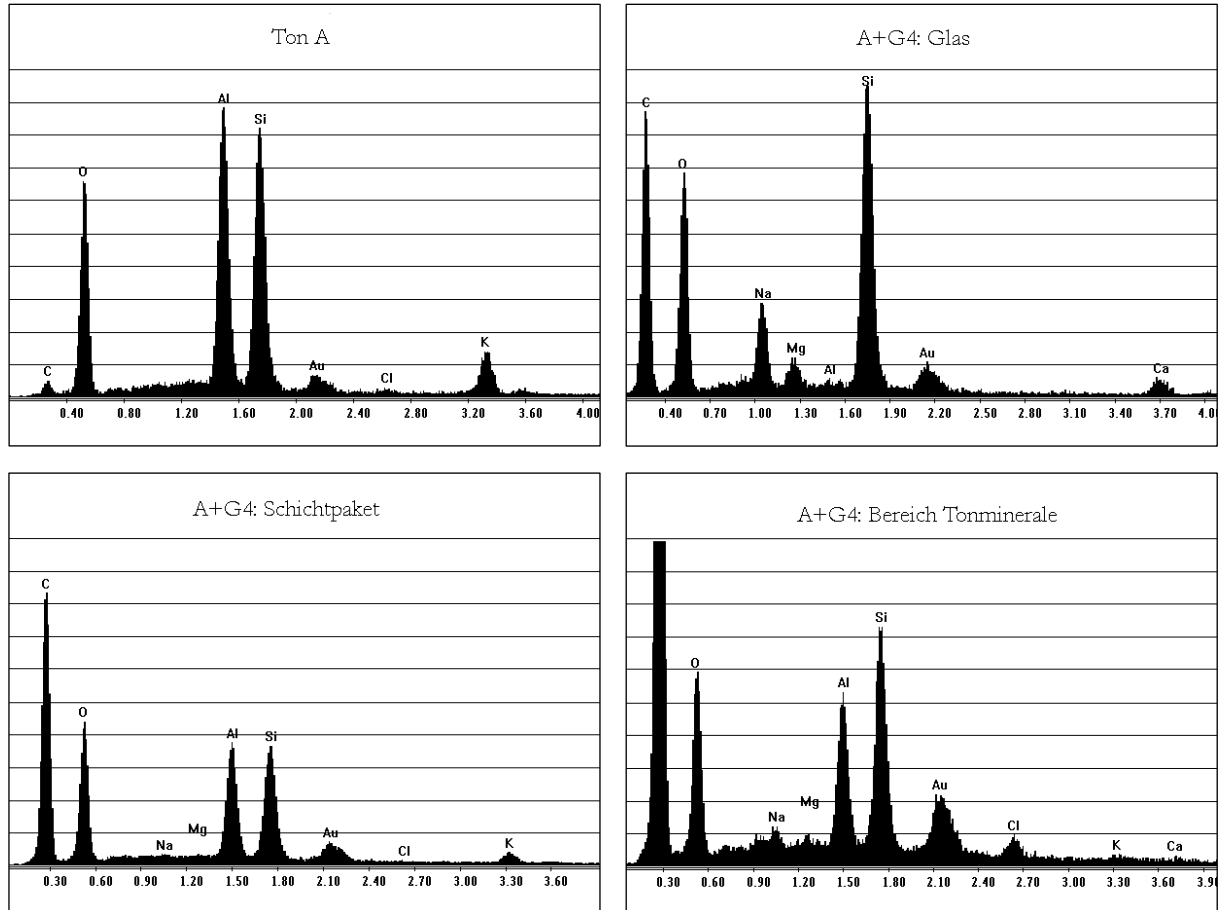


Anlage 2-12: Trockenbiegefestigkeiten der Tone A bis D unter Zusatz von Glasmehlen (Mittelwerte aus 3-5 Einzelwerten; schwarze Balken: Tone ohne Glasmehl, dunkelgraue Balken: Tone mit Na_2O -haltigen Glasmehlen, hellgraue Balken: Tone mit Na_2O -freien Glasmehlen)



2.6 ESEM – EDX-Analysen

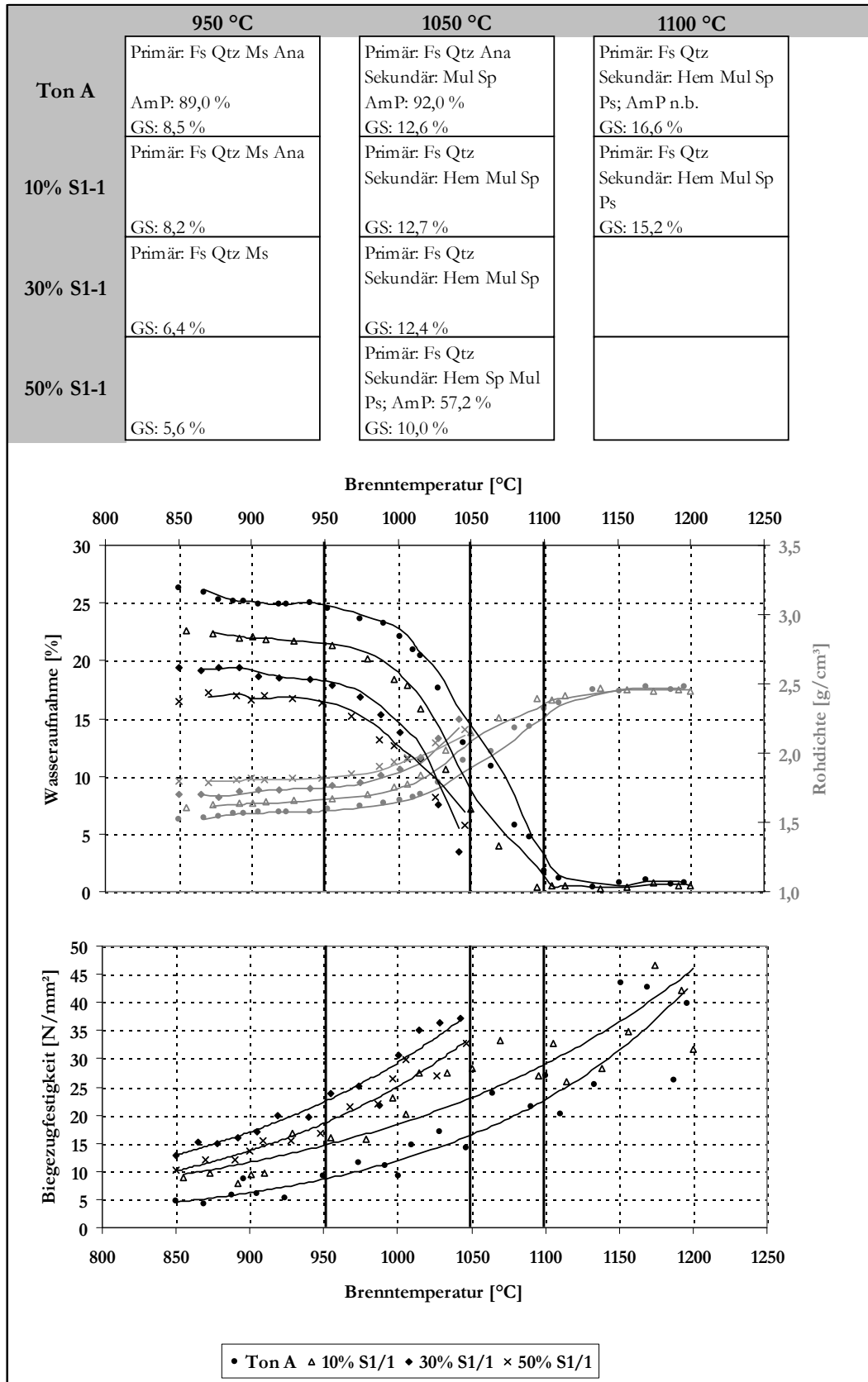
Anlage 2-13: EDX-Analysen des Tons A (o. li.), eines Glaspartikels in der Masse A+G4 (o. re.), eines Tonmineralschichtpakets in der Masse A+G4 (u. li.) sowie der Tonmatrix in der Masse A+G4 (u. re.); Mischungsverhältnis A:G4 1:1, Wassergehalt 45 %; ESEM-FEG, Hochvakuum-Modus, BSE, 15 kV)



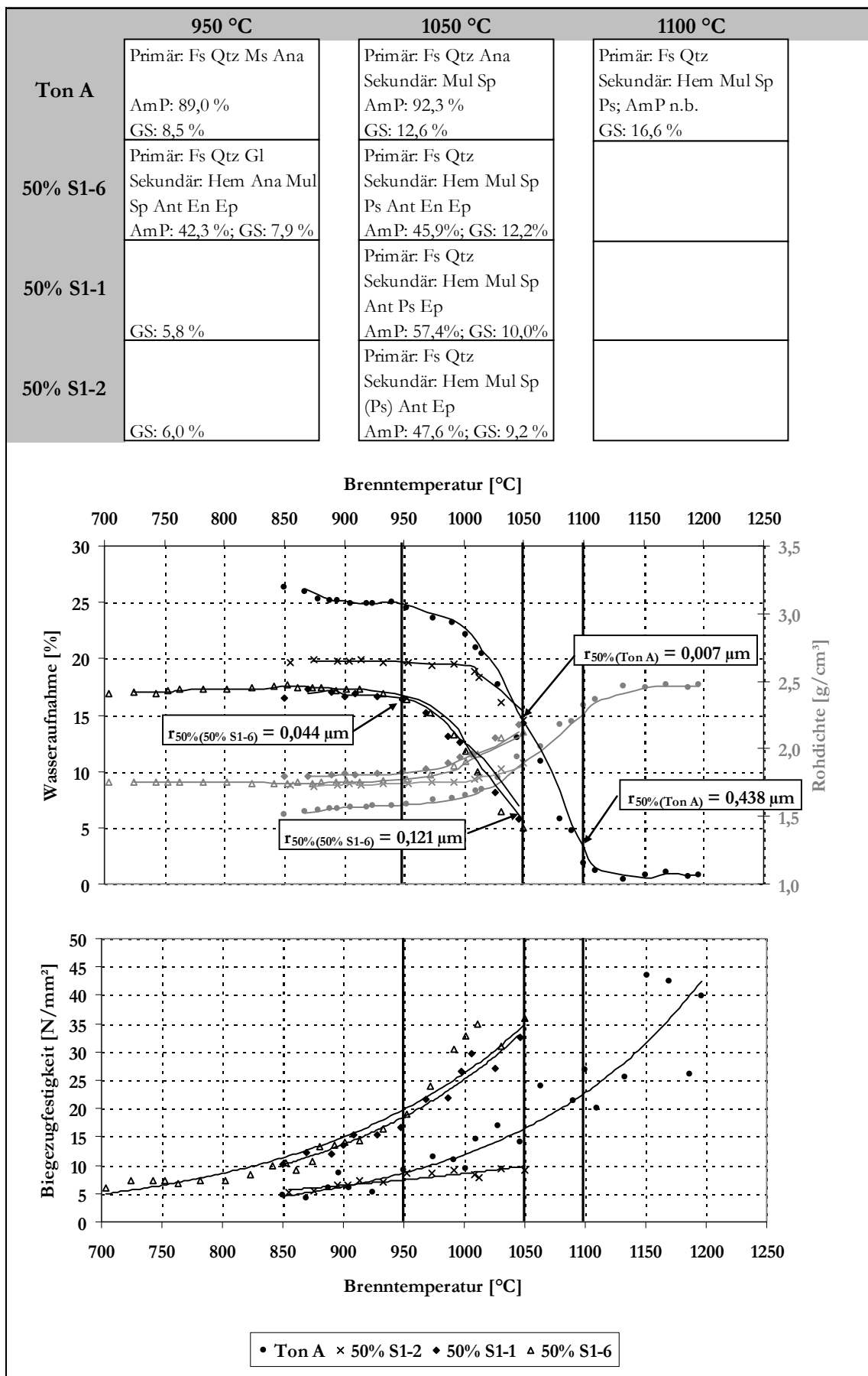
3 SCHERBENEIGENSCHAFTEN

3.1 Zusatz von Gesteinsmehlen

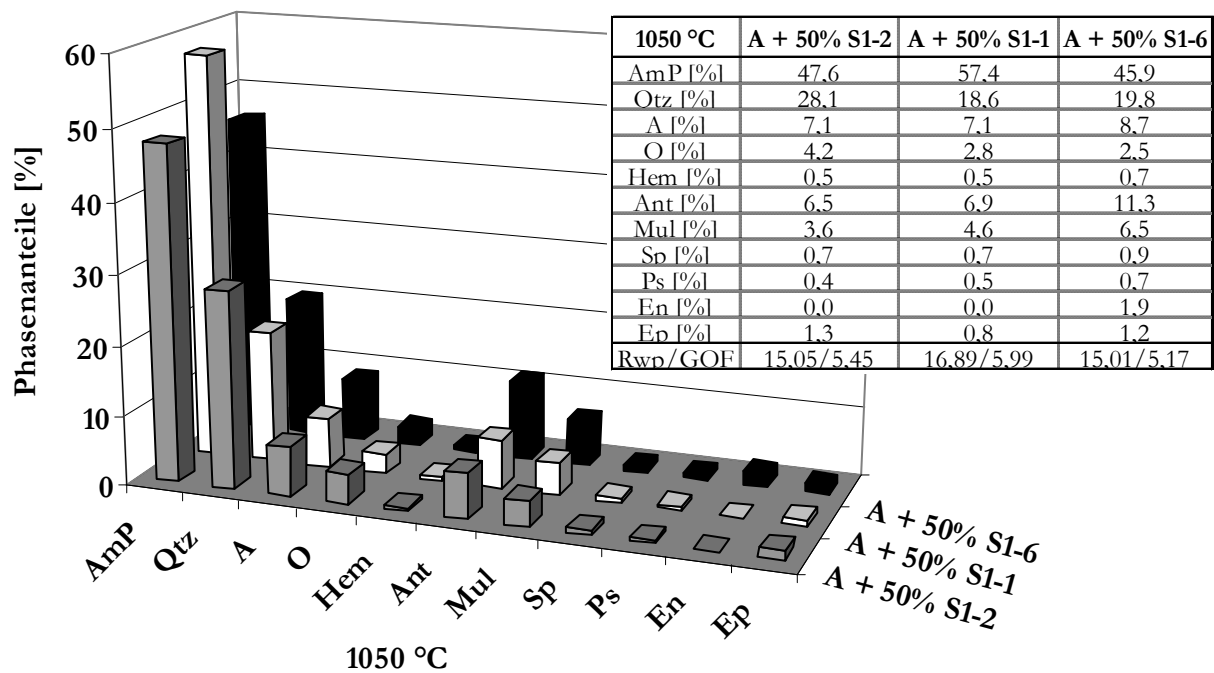
Anlage 3-1: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S1-1 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



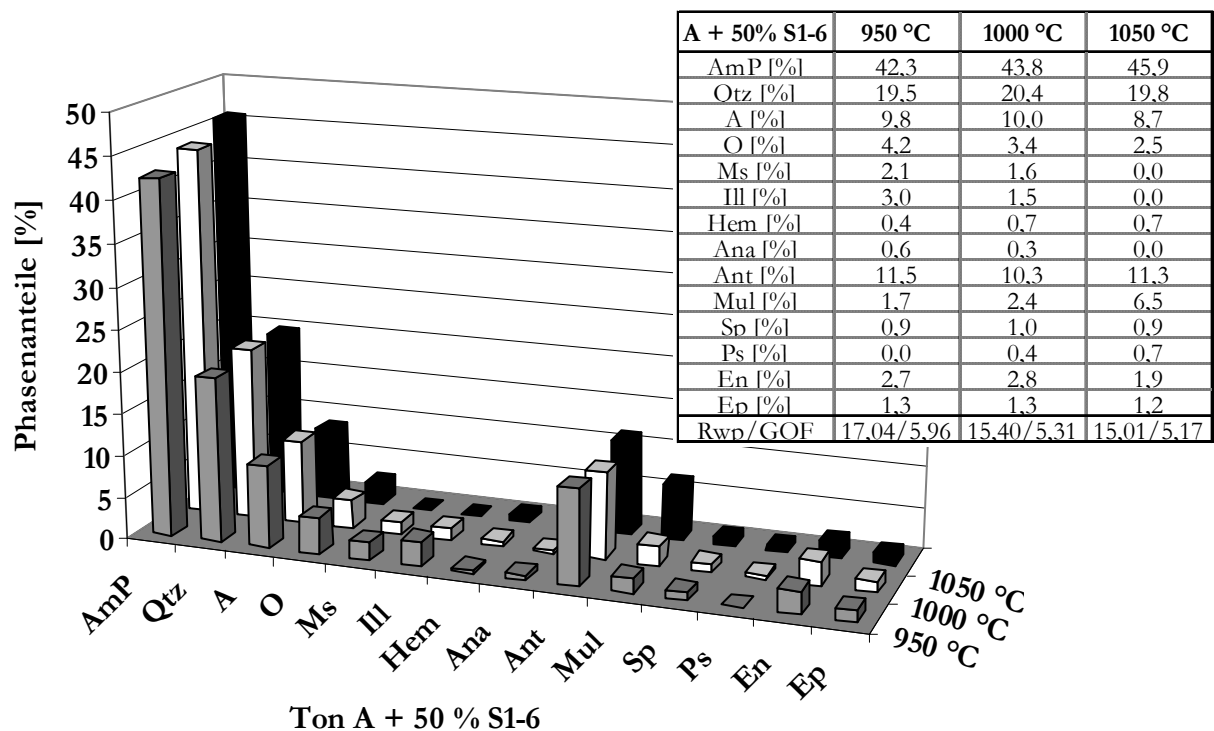
Anlage 3-2: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Zugabe von S1 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min); Einfluss des Aufbereitungsgrades von S1 (steigende Feinheit: S1-2 – S1-1 – S1-6)



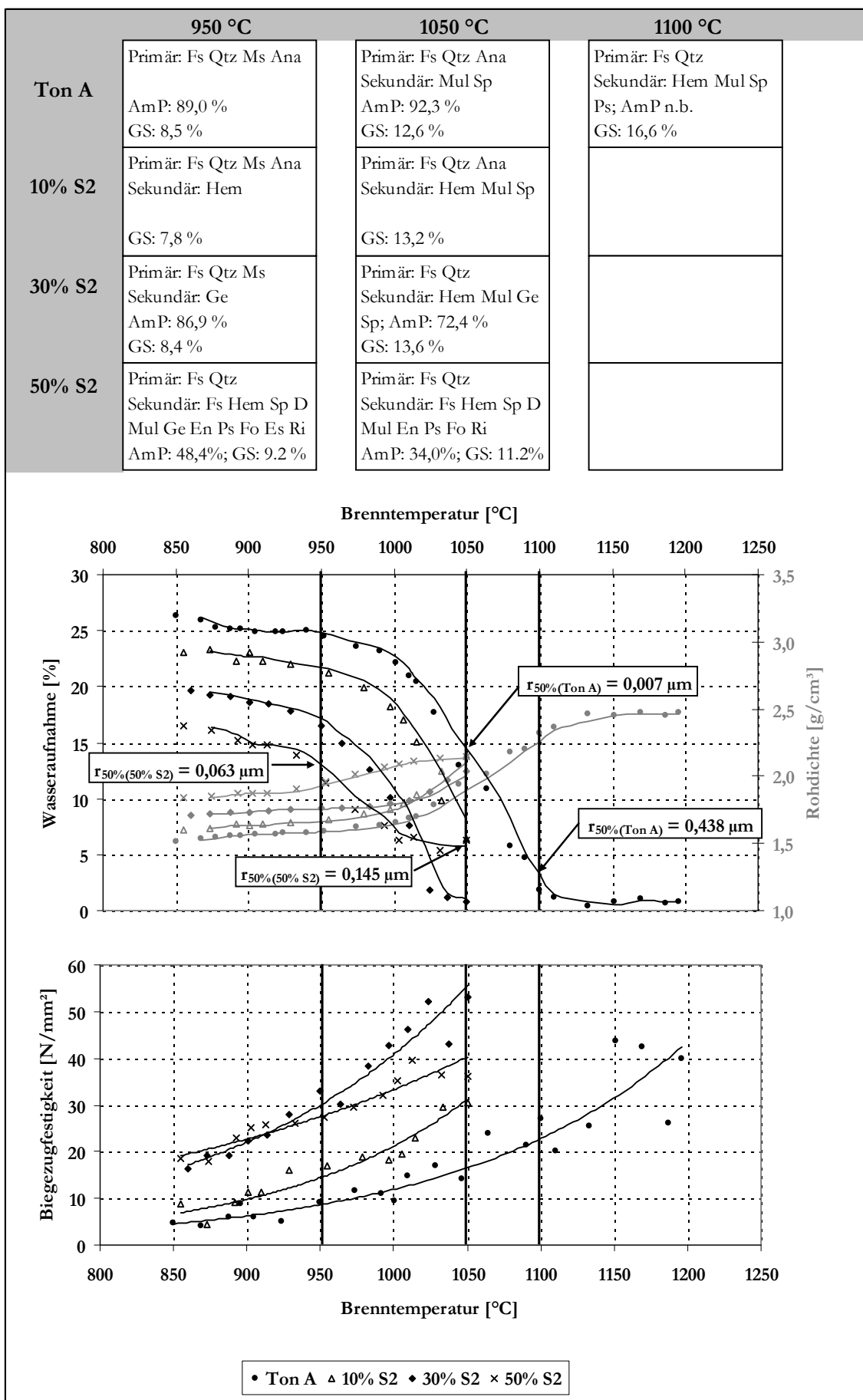
Anlage 3-3: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben durch Zugabe von S1 zum Ton A unter Variation des Aufbereitungsgrades (zunehmende Feinheit: S1-2 – S1-1 – S1-6; BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ant (0 4 4), Ep (0 4 0))



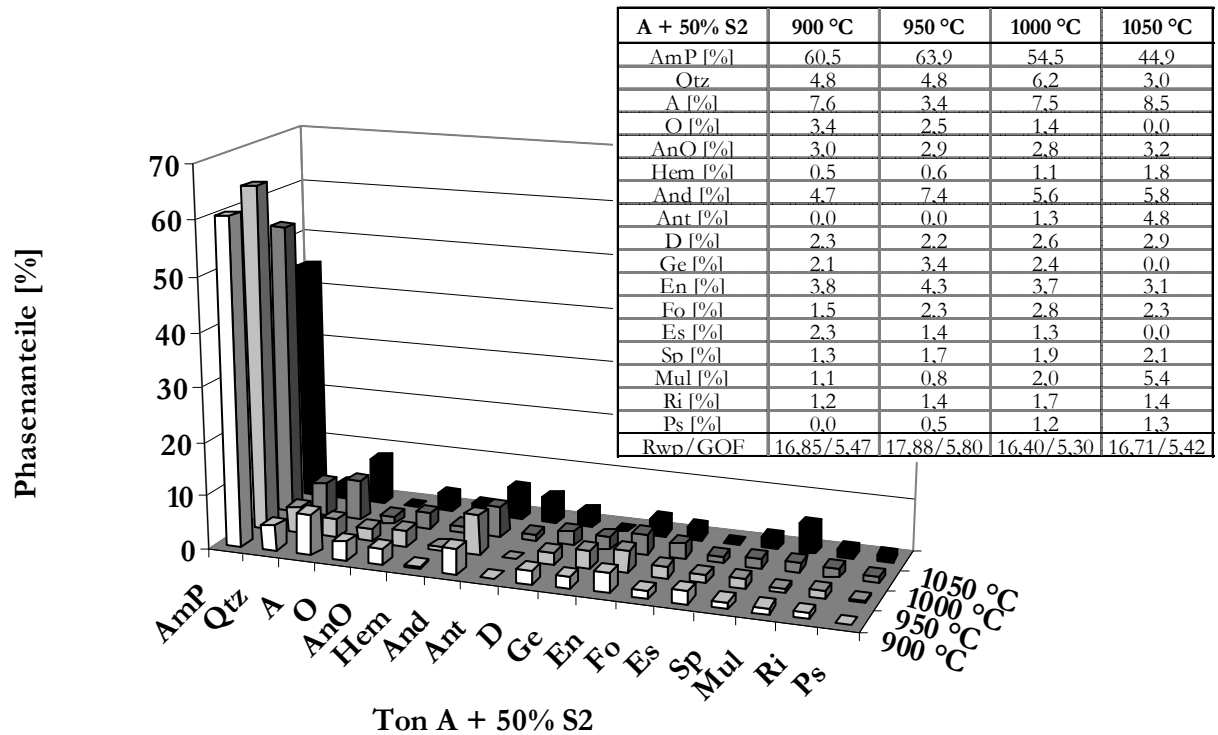
Anlage 3-4: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S1-6 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (0 0 2), Ant (0 4 0), Ep (0 4 0))



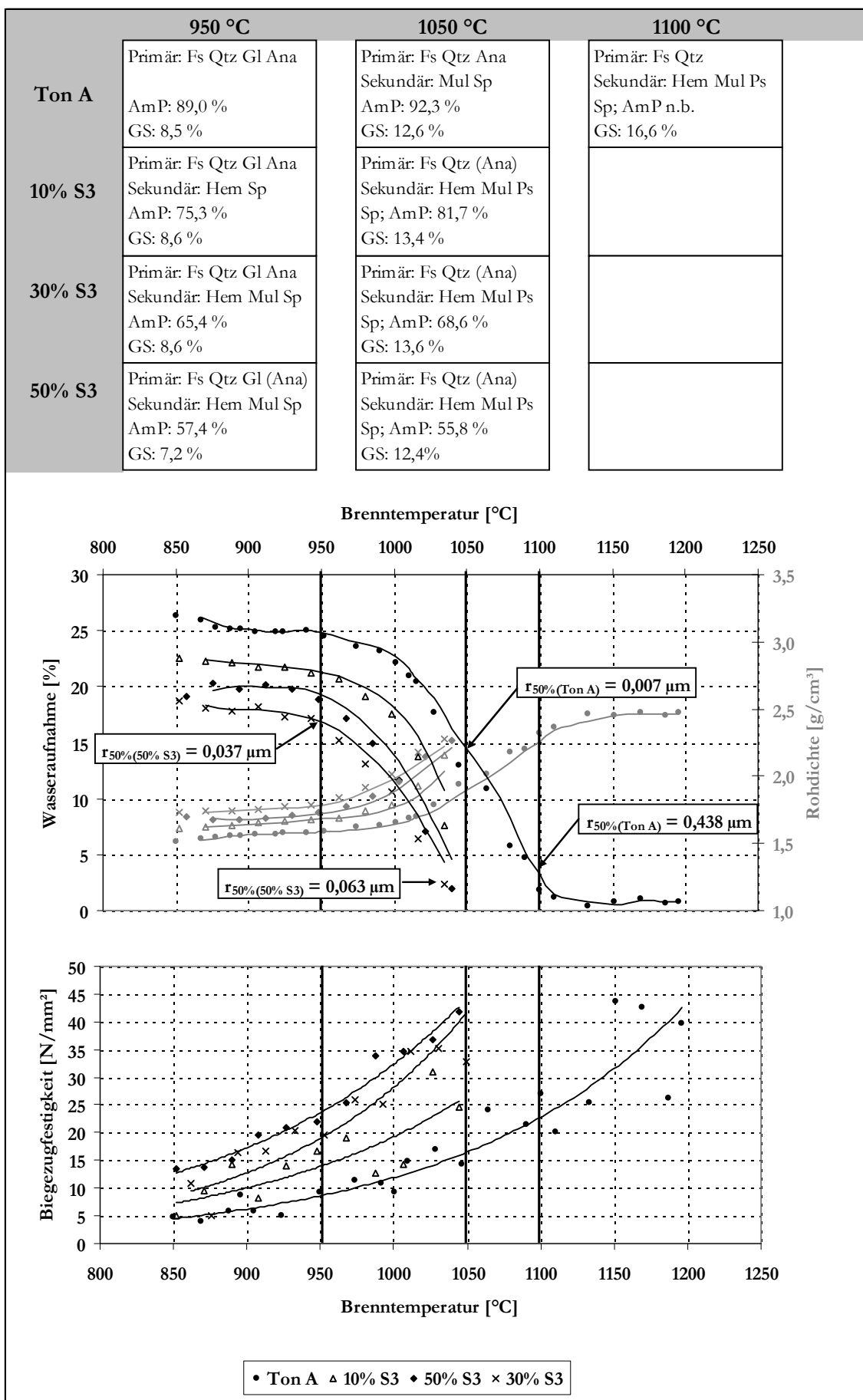
Anlage 3-5: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S2 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



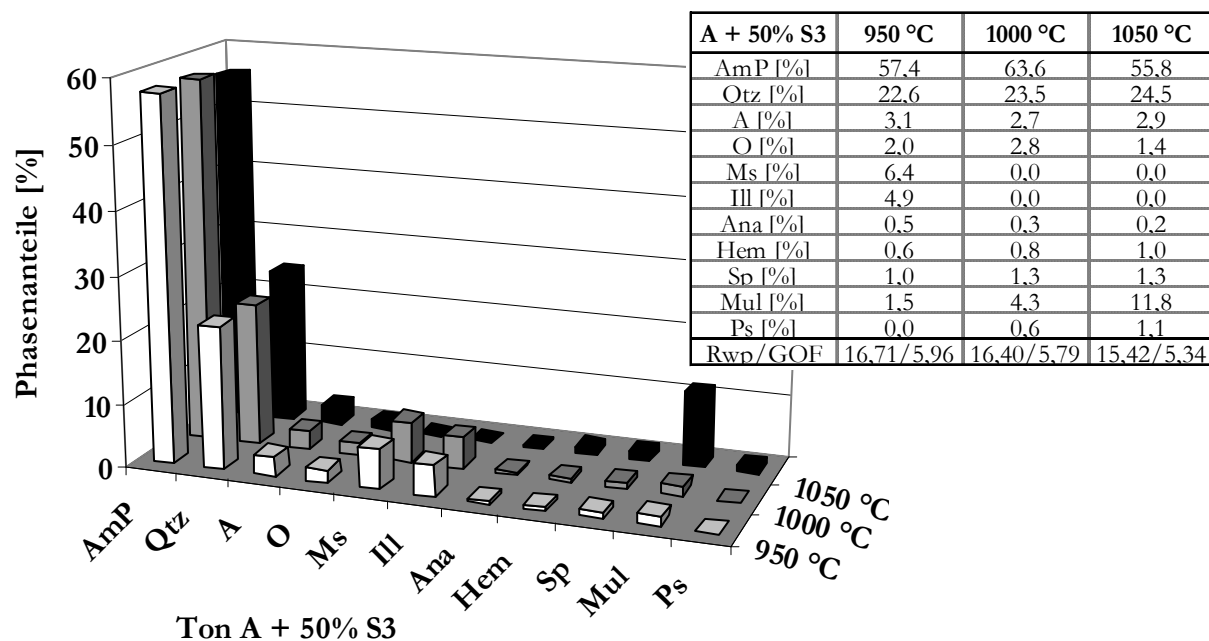
Anlage 3-6: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S2 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), AnO (0 0 2), And (0 4 0), D (2 2 0), Ge (0 2 1), En (1 3 1), Fo (1 3 1), Es (0 0 2))



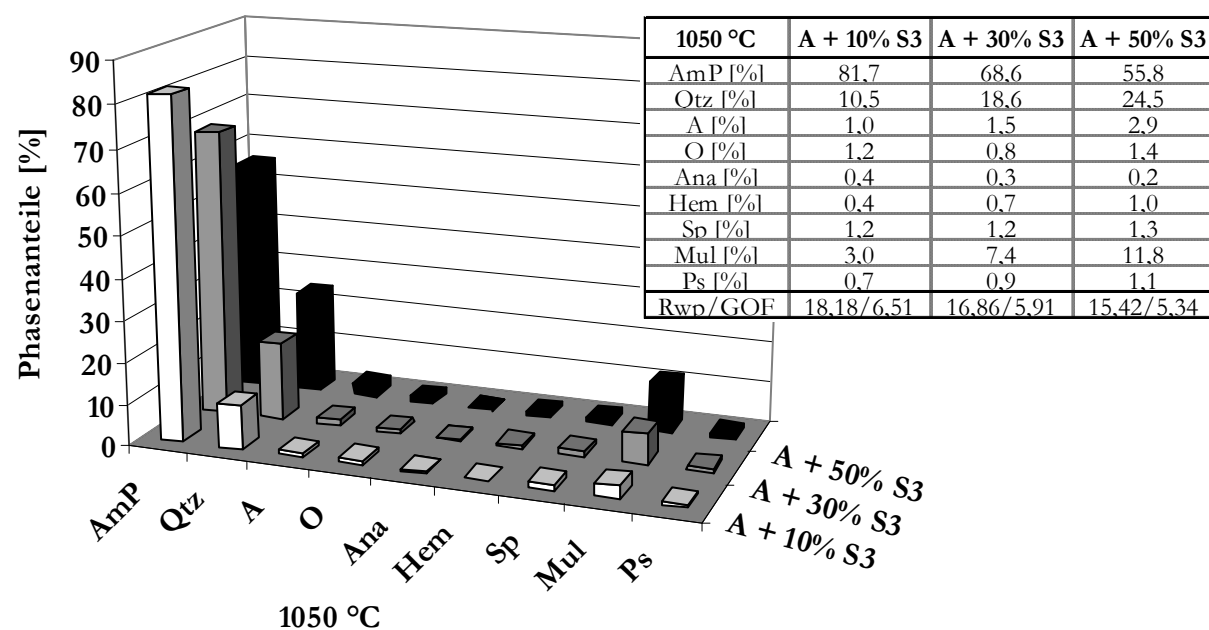
Anlage 3-7: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S3 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



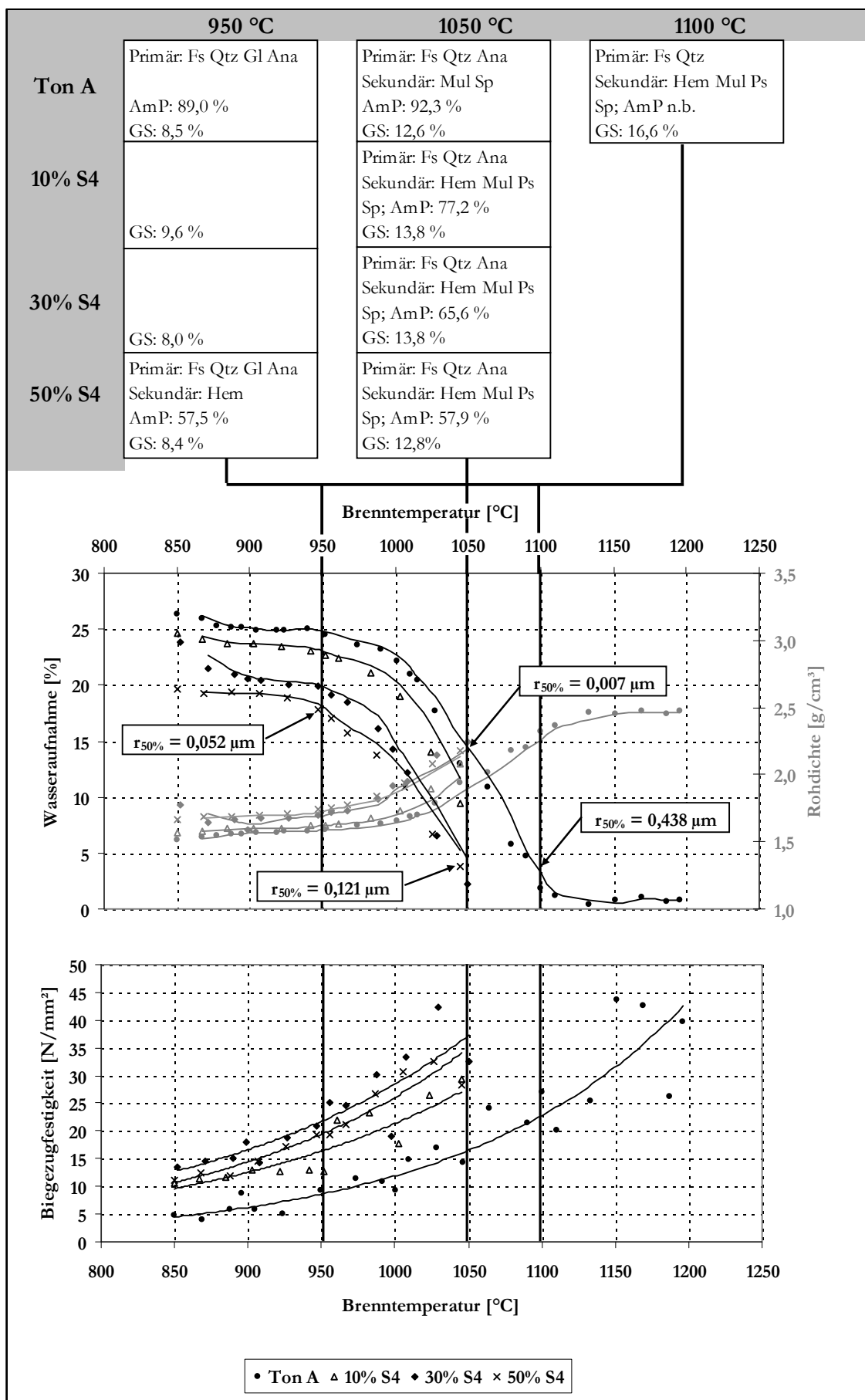
Anlage 3-8: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S3 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), O (0 0 2), Ms (1 -1 -1), Ill (0 0 2))



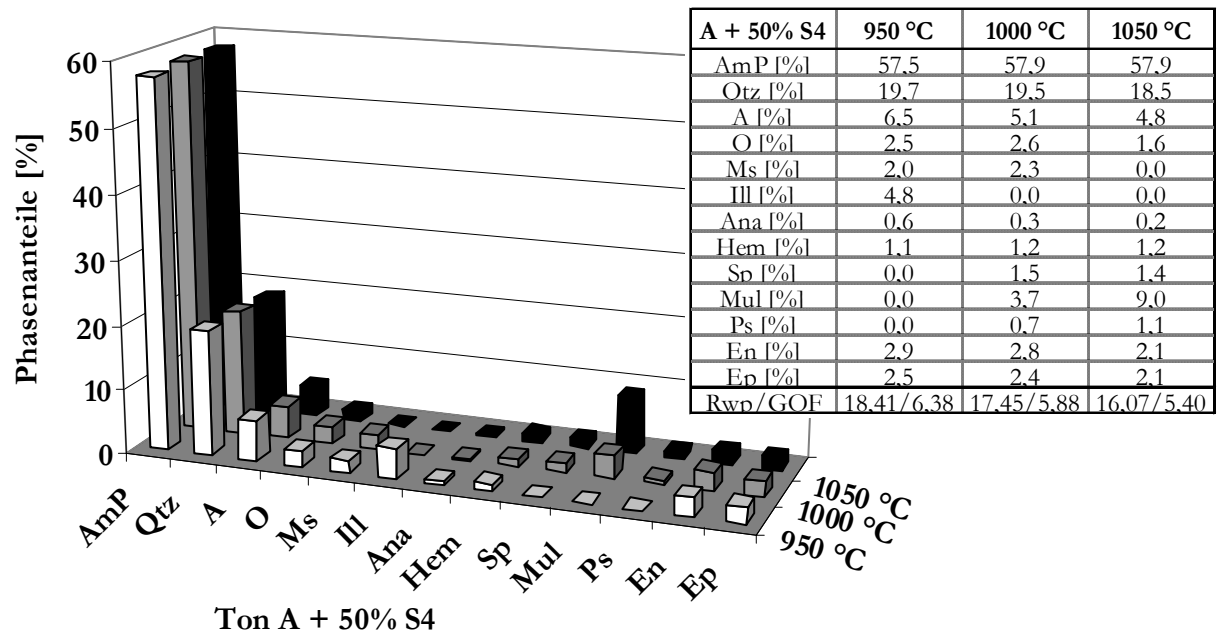
Anlage 3-9: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Zugabemenge von S3 zum Ton A (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), O (0 0 2), Ms (1 -1 -1), Ill (0 0 2))



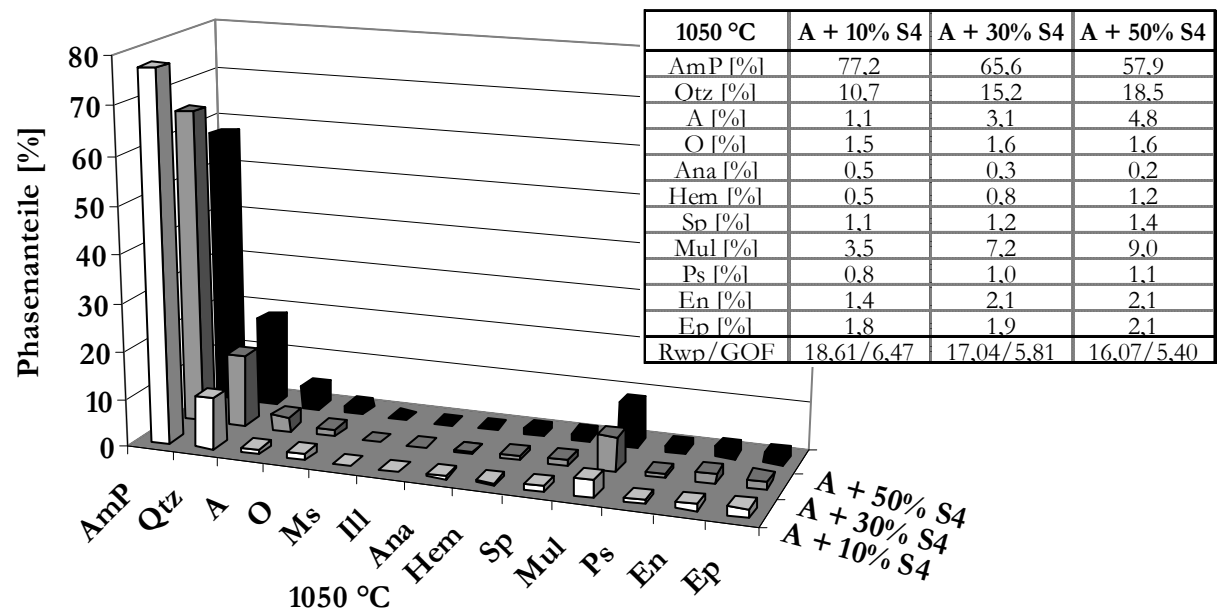
Anlage 3-10: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S4 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



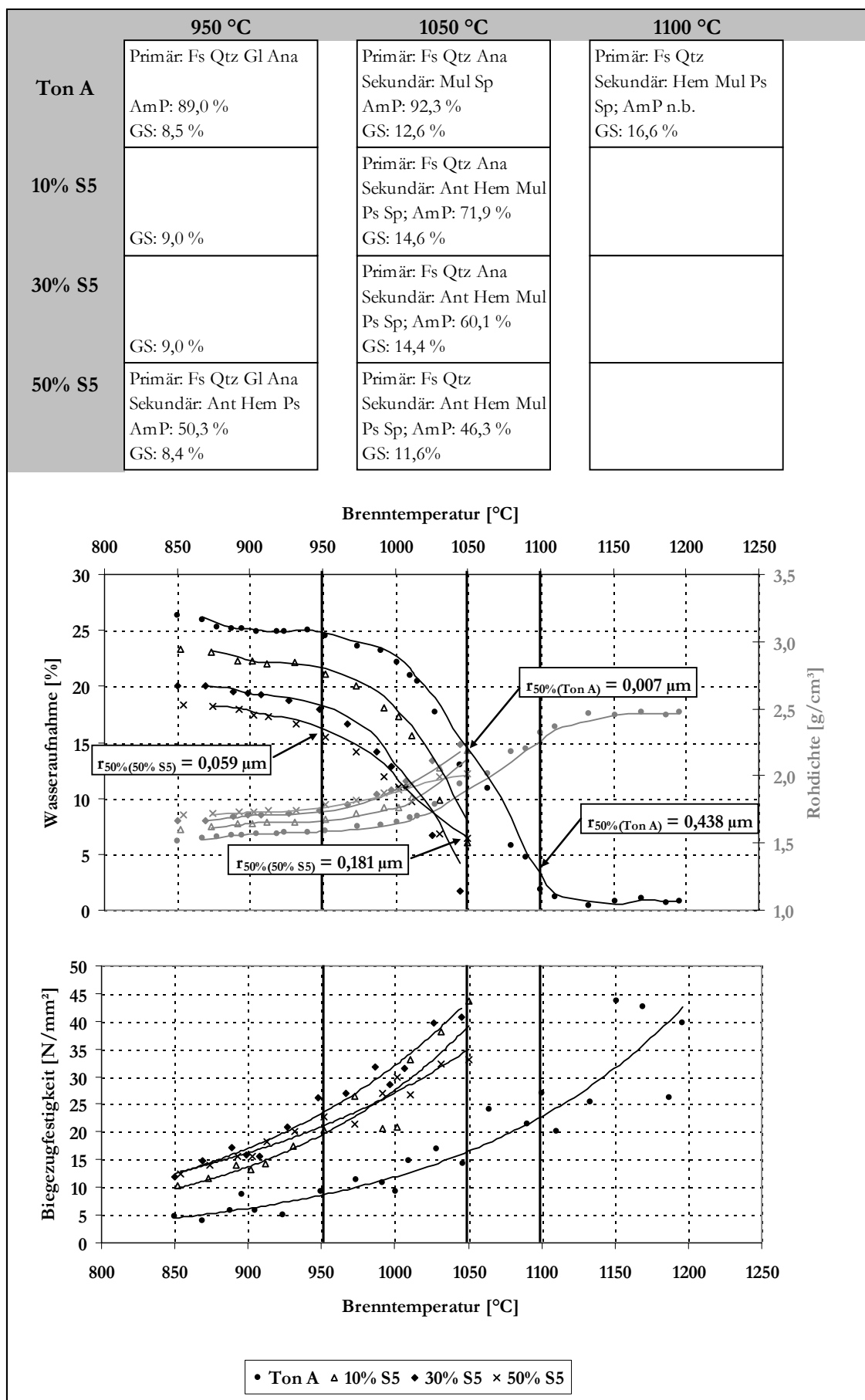
Anlage 3-11: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S4 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ep (0 0 4))



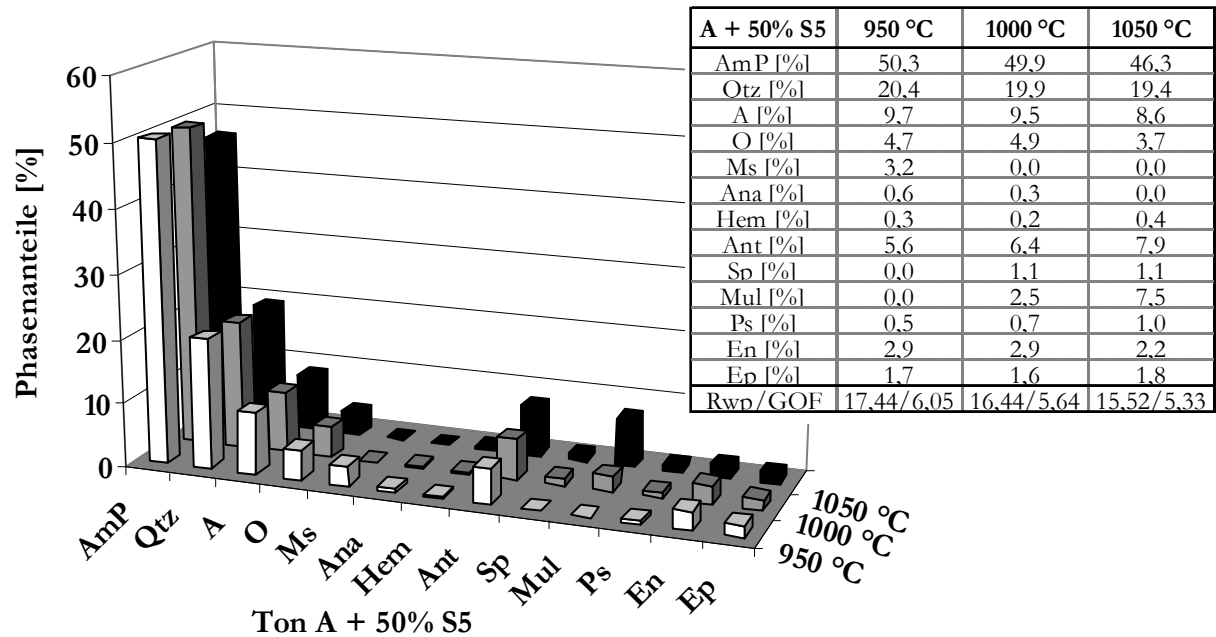
Anlage 3-12: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Zugabemenge von S4 zum Ton A (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ep (0 0 4))



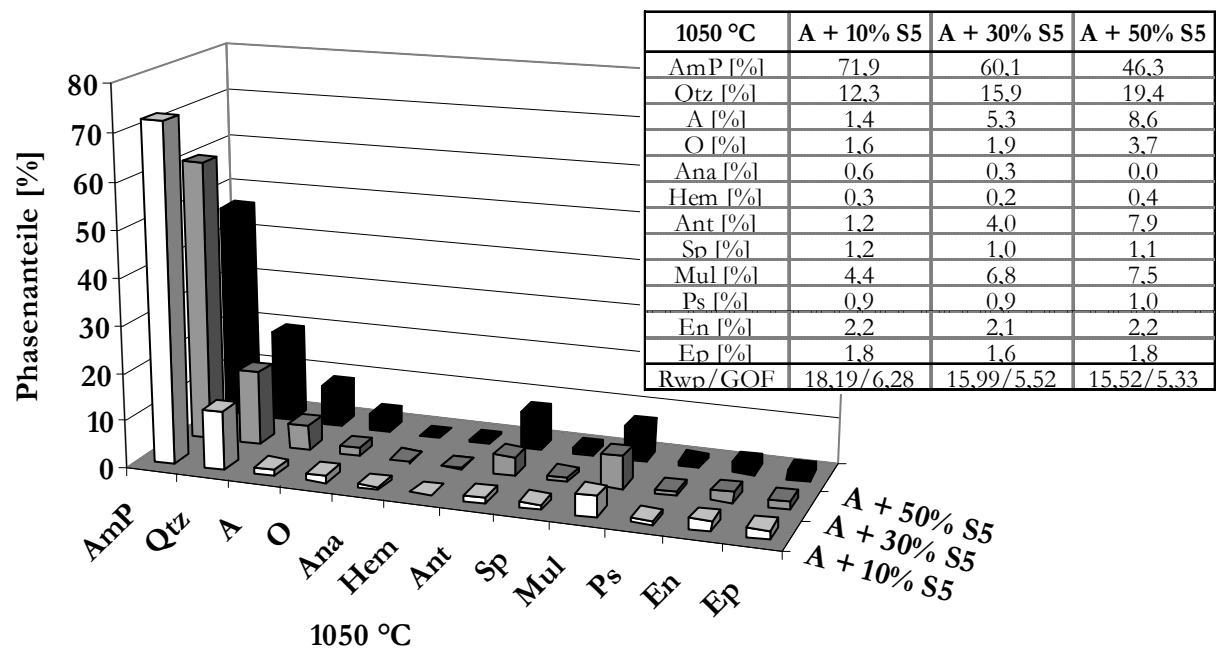
Anlage 3-13: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S5 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



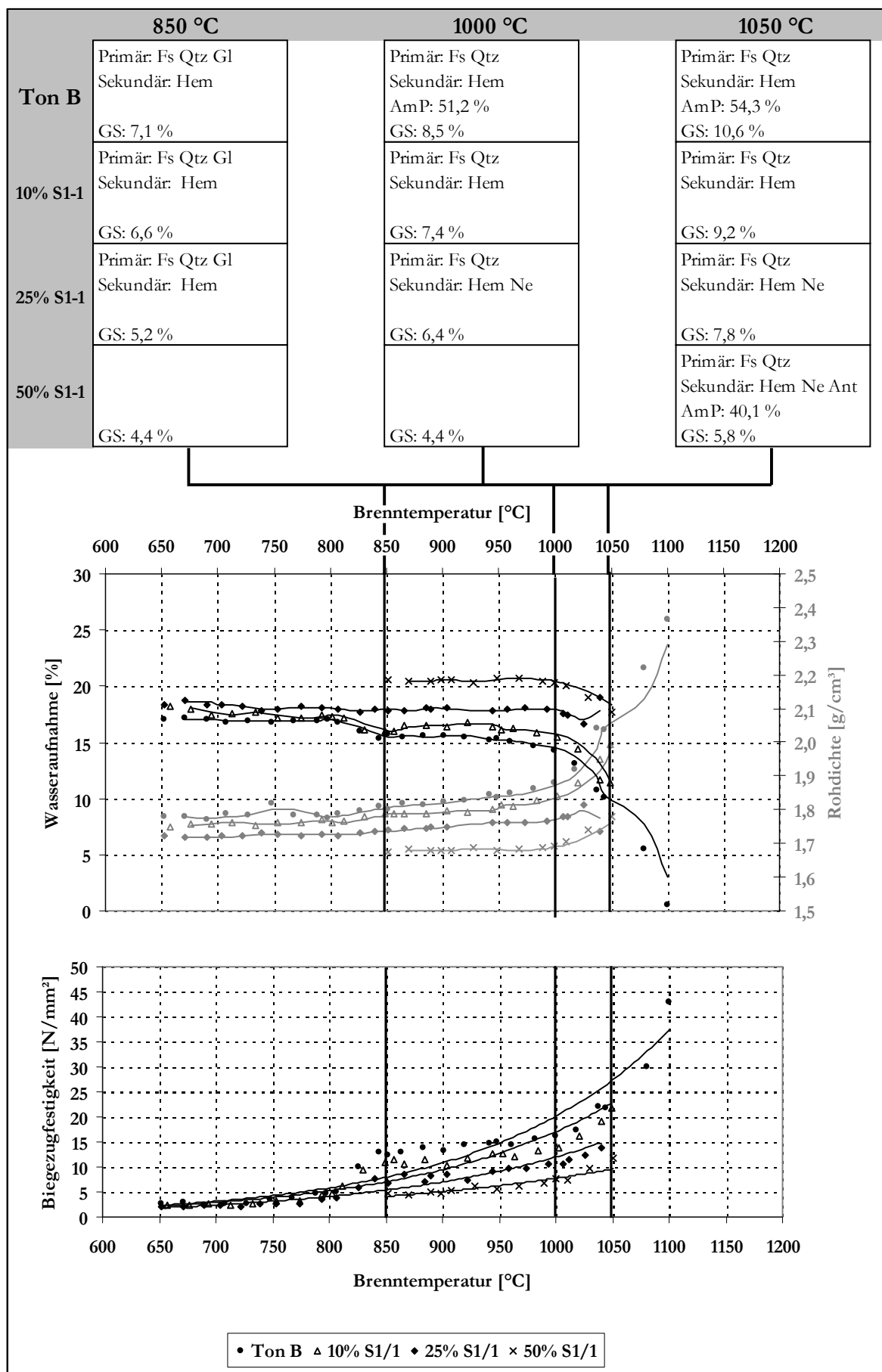
Anlage 3-14: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S5 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ep (0 0 4))

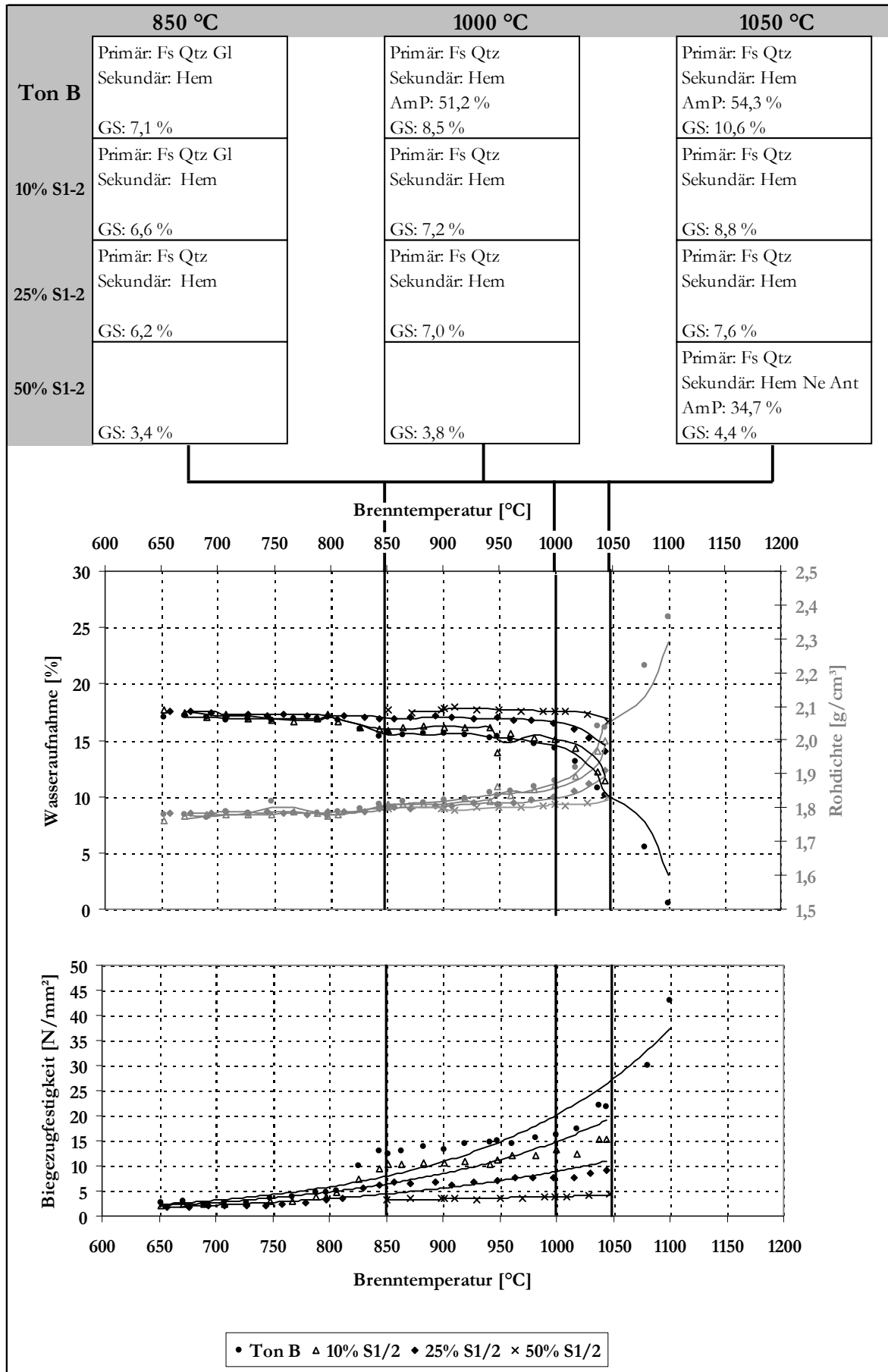


Anlage 3-15: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Zugabemenge von S5 zum Ton A (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ep (0 0 4))

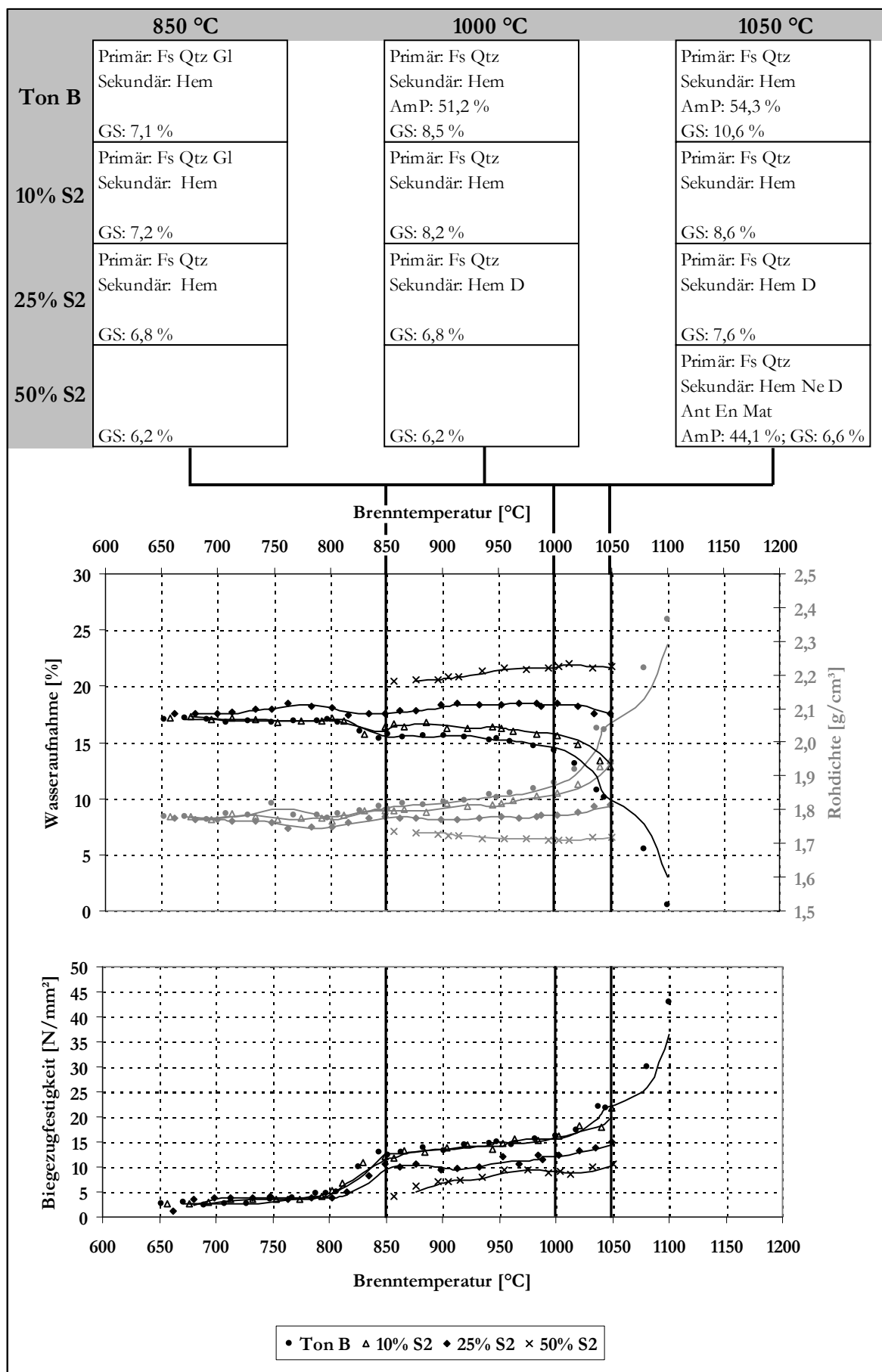


Anlage 3-16: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S1-1 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

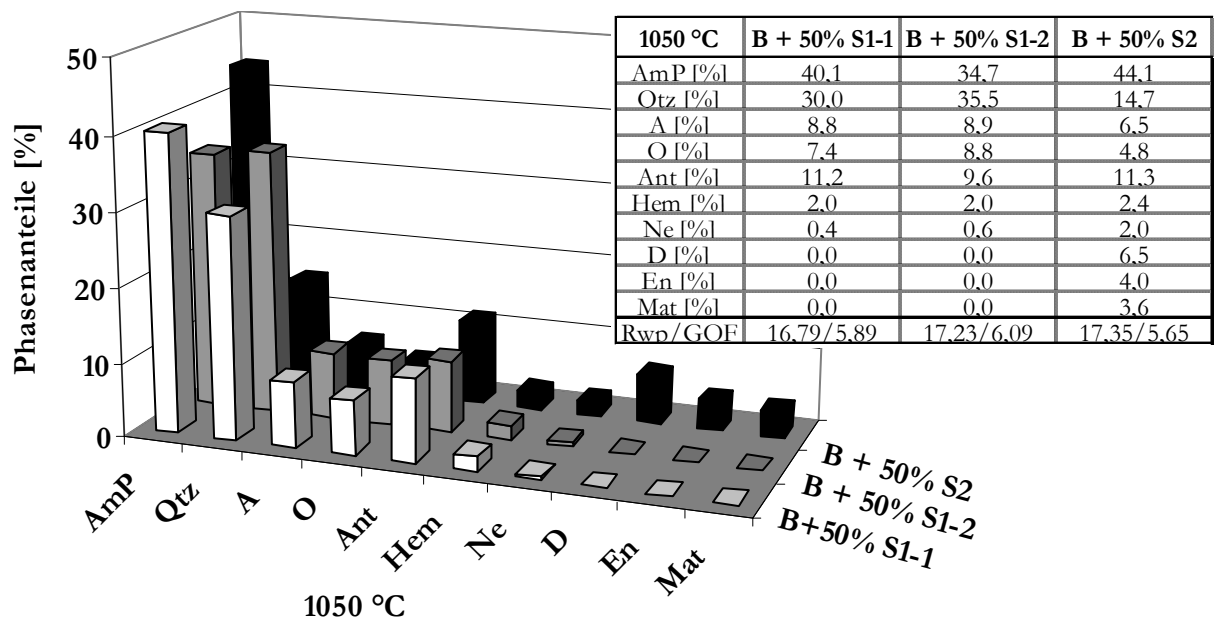


Anlage 3-17: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S1-2 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)


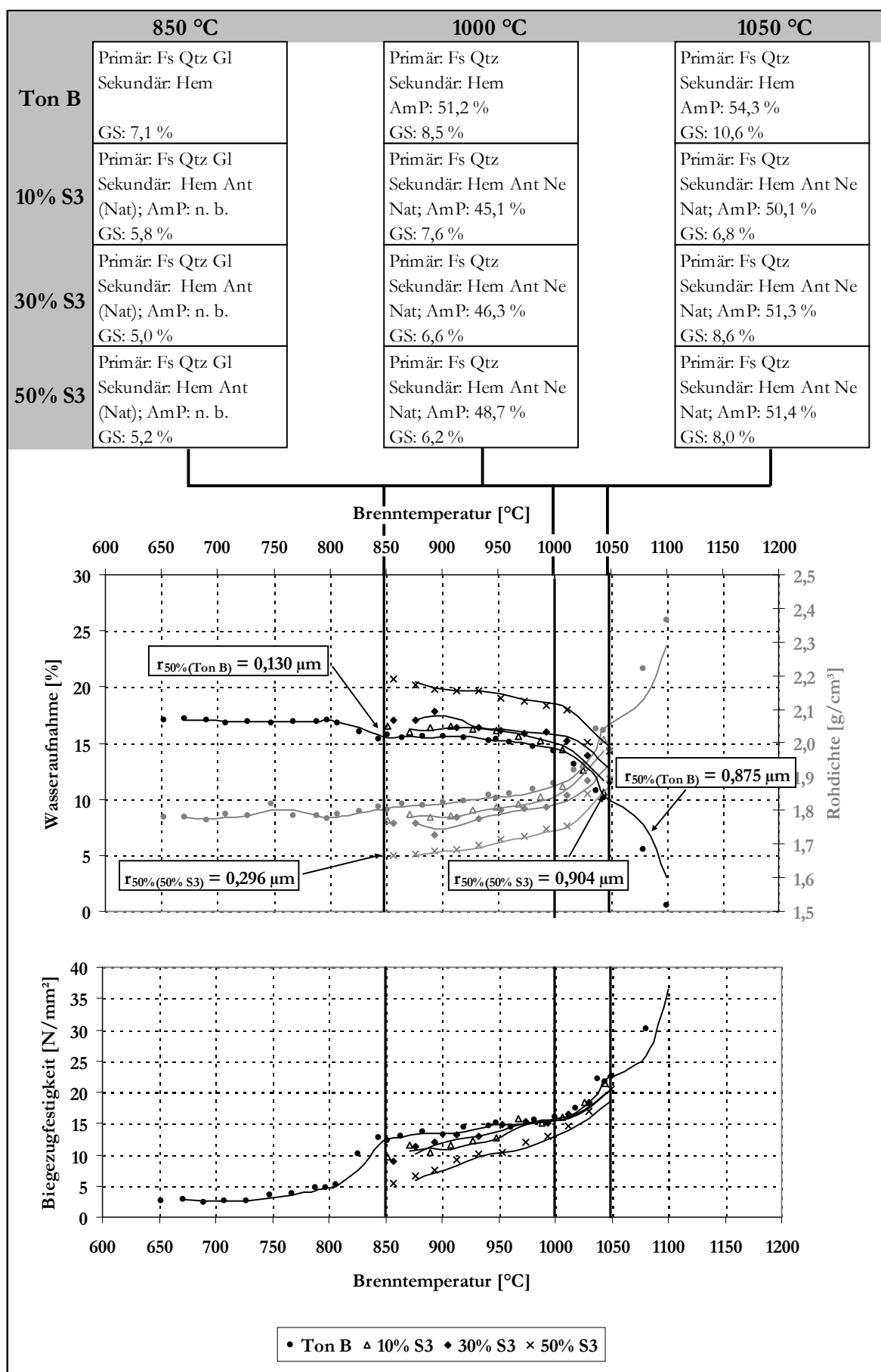
Anlage 3-18: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S2 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



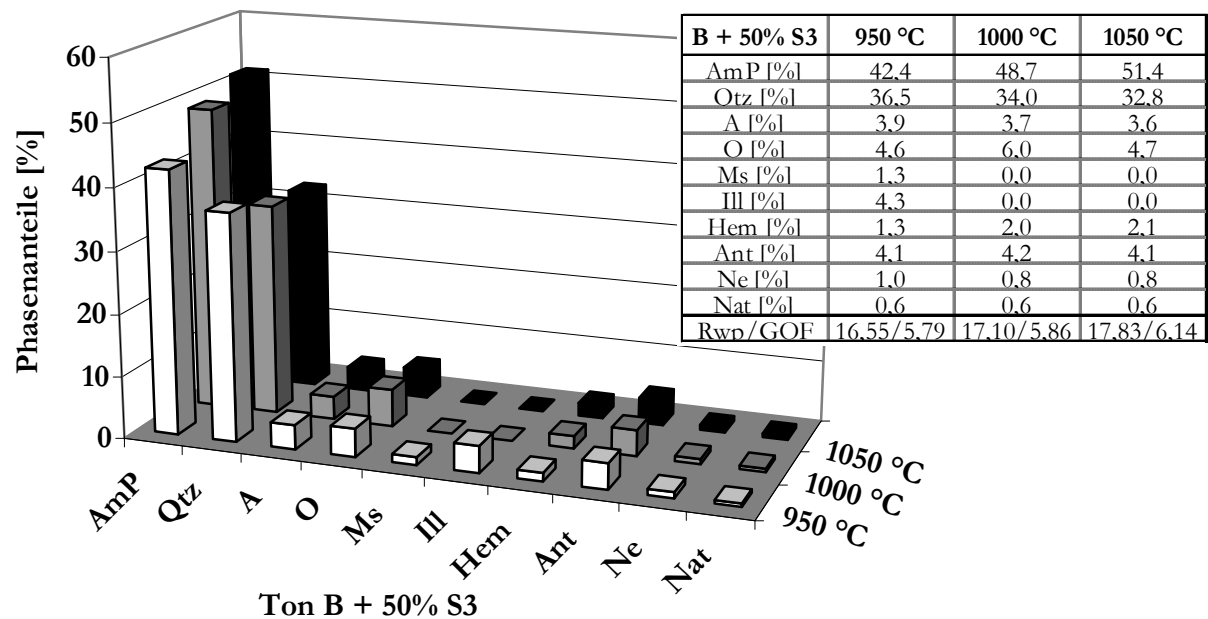
Anlage 3-19: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Gesteinsmehlart zum Ton B (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2))



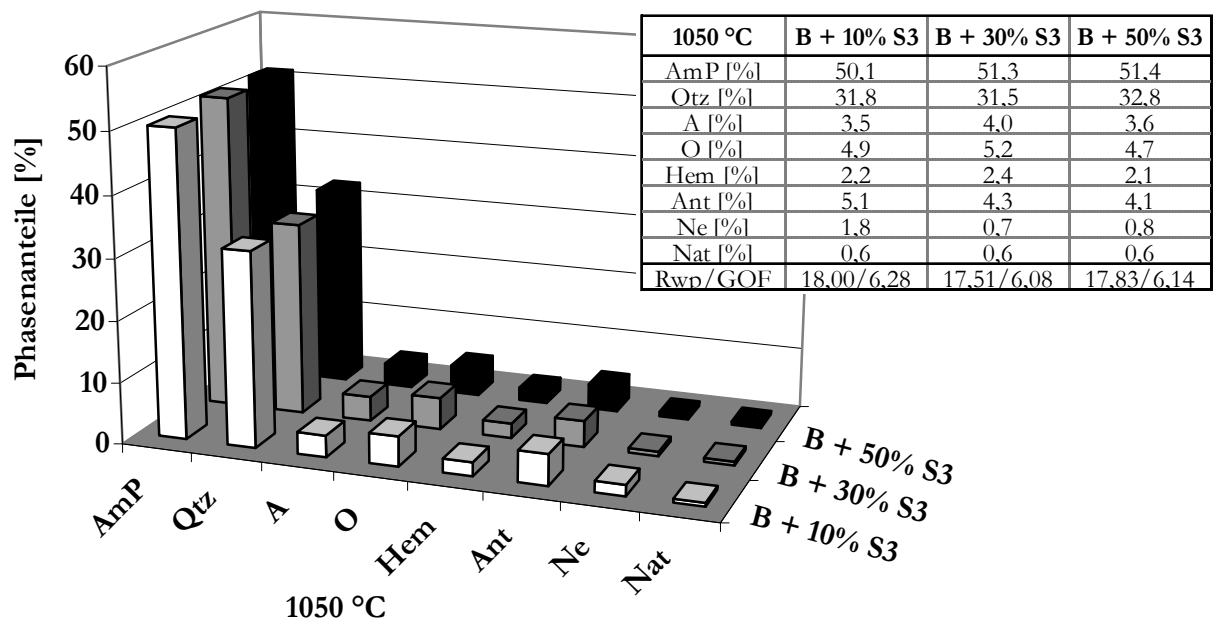
Anlage 3-20: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S3 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



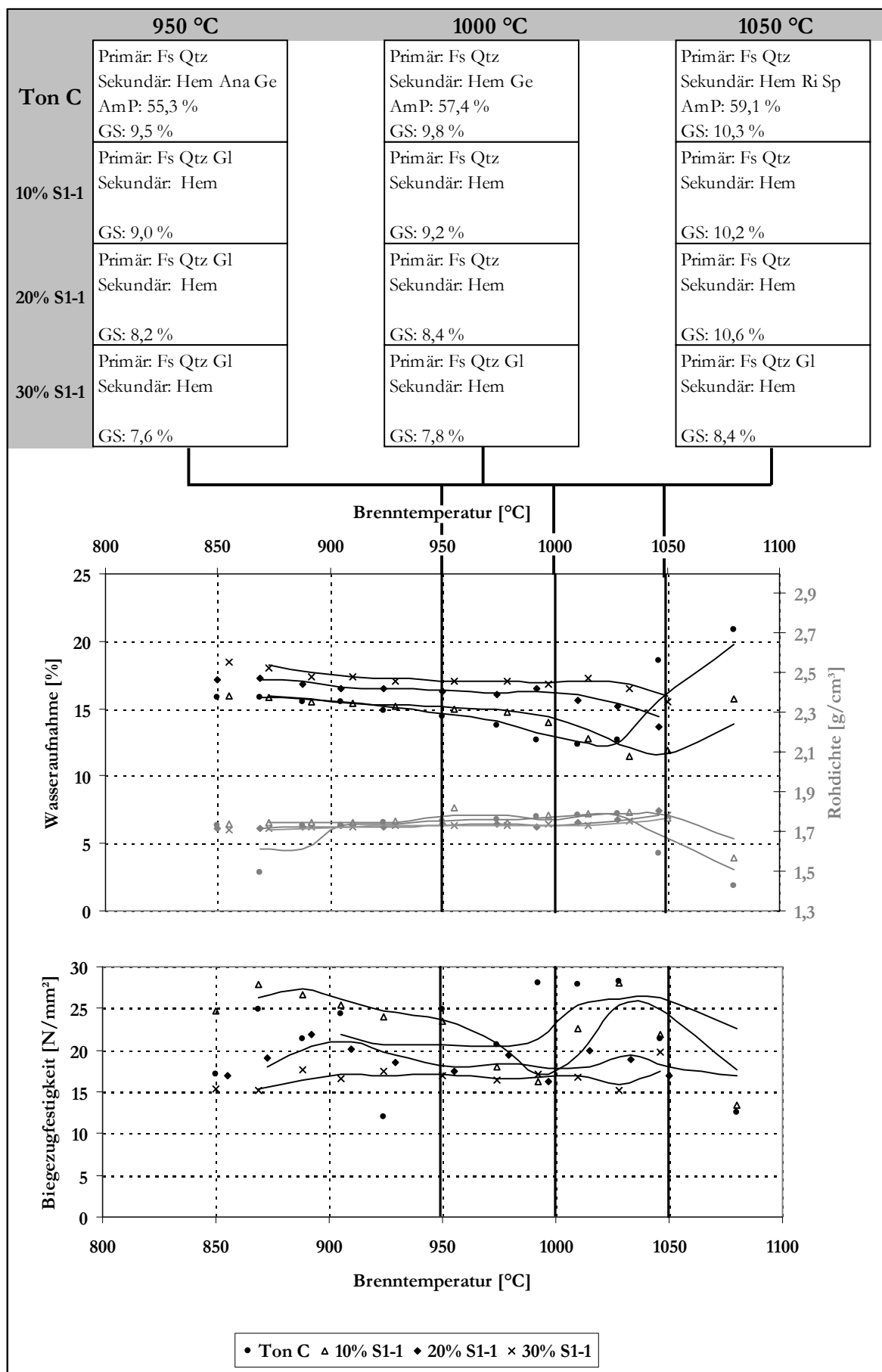
Anlage 3-21: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S3 zum Ton B (XRD / Rietveld, Standard: 20 % CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (1 -1 -1))



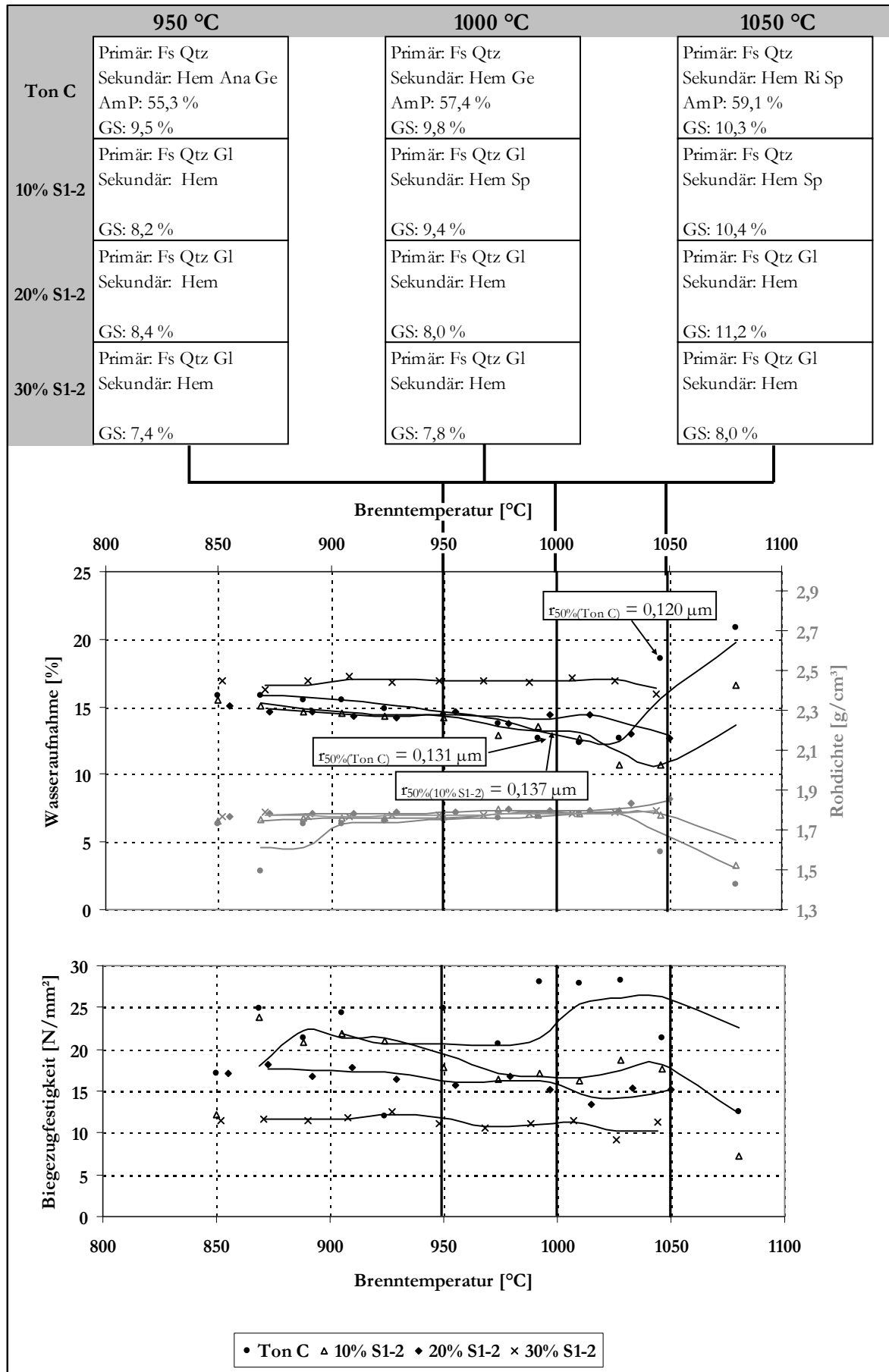
Anlage 3-22: : Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Variation der Zugabemenge von S3 zum Ton B (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20 % CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (1 -1 -1))



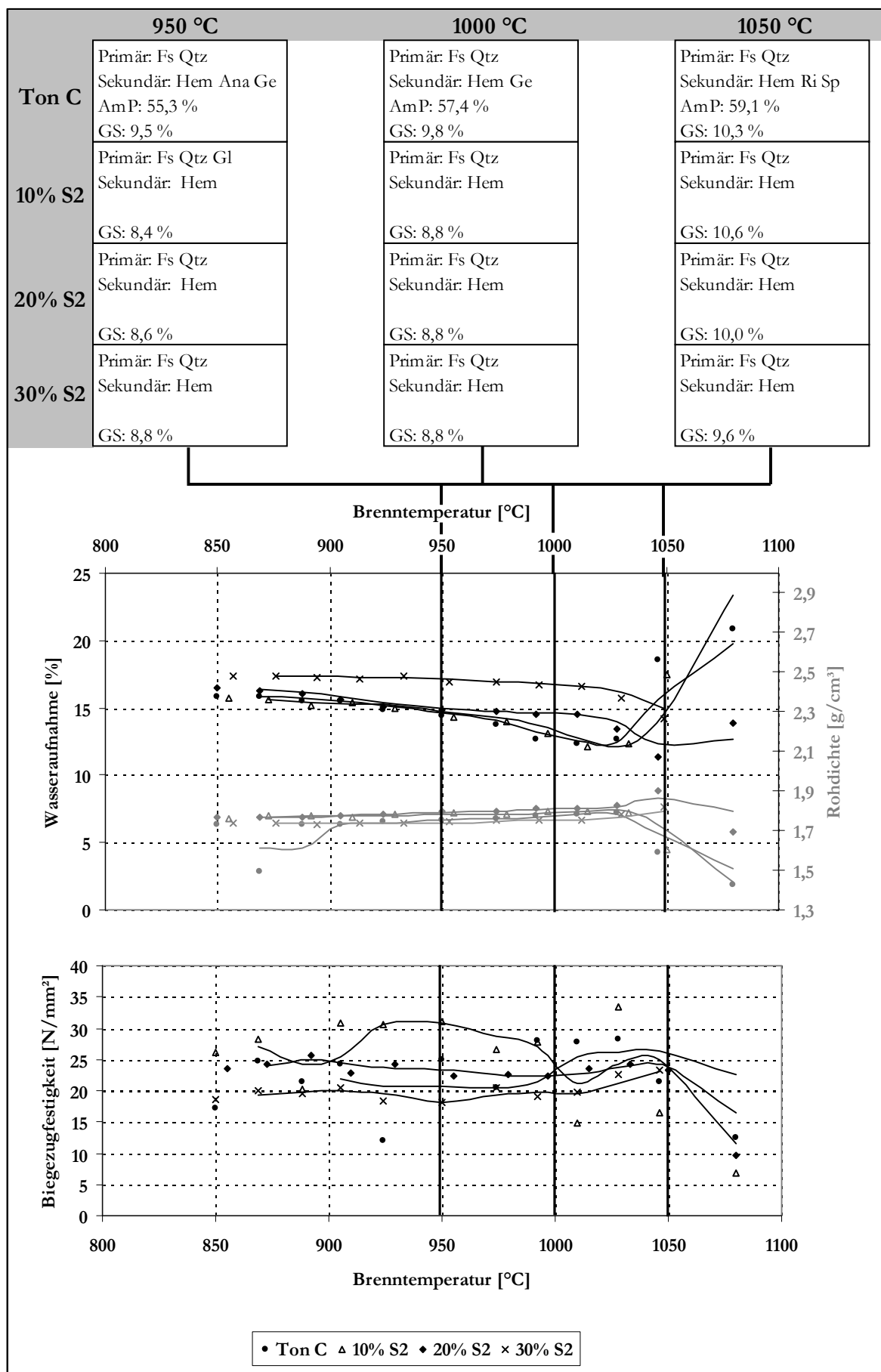
Anlage 3-23: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S1-1 zum Ton C (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



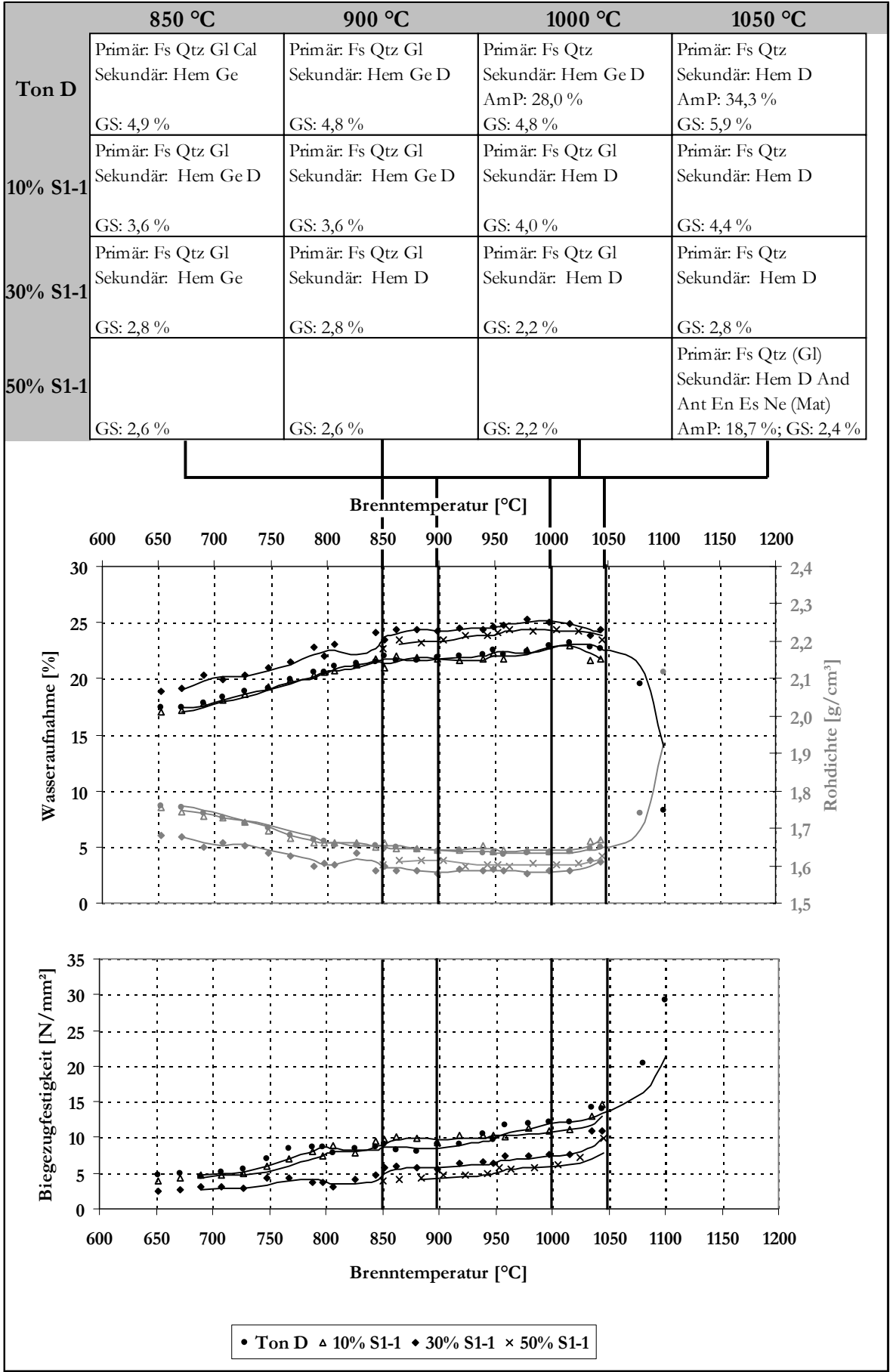
Anlage 3-24: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S1-2 zum Ton C (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



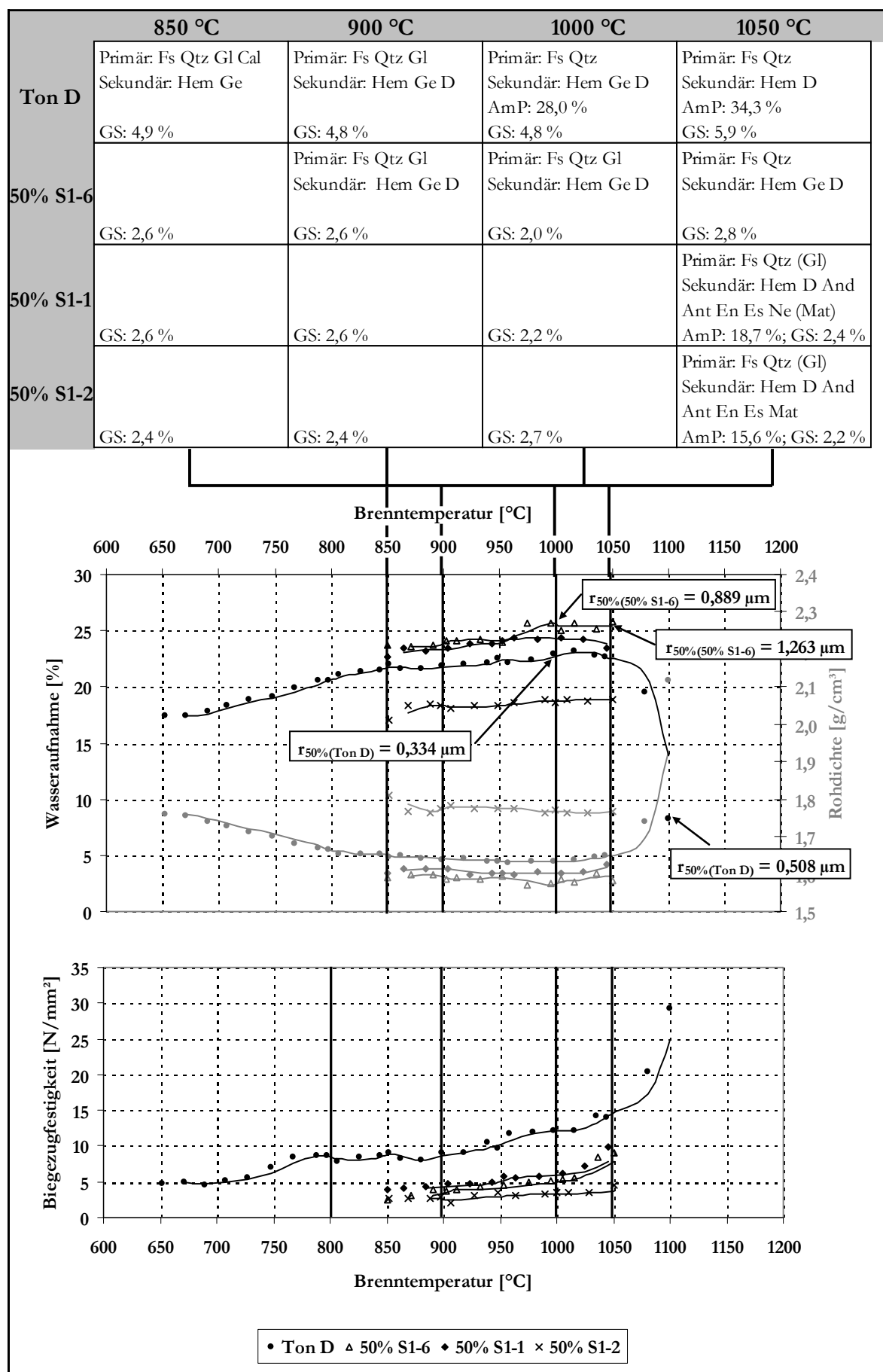
Anlage 3-25: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S2 zum Ton C (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



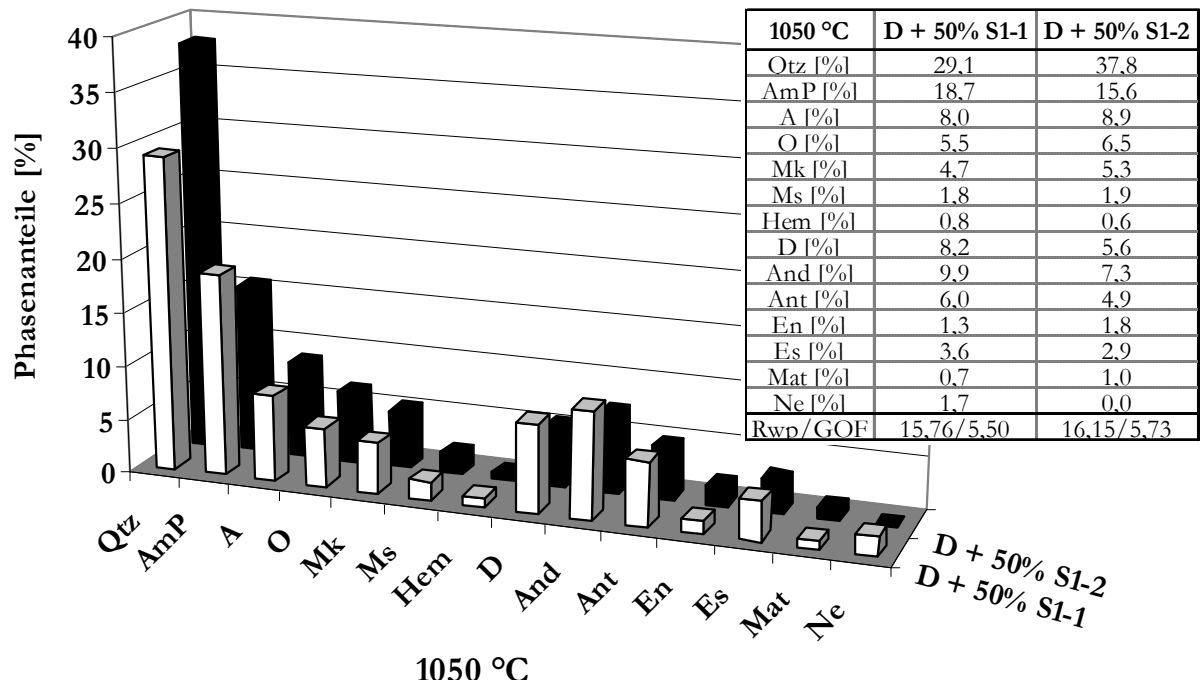
Anlage 3-26: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S1-1 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



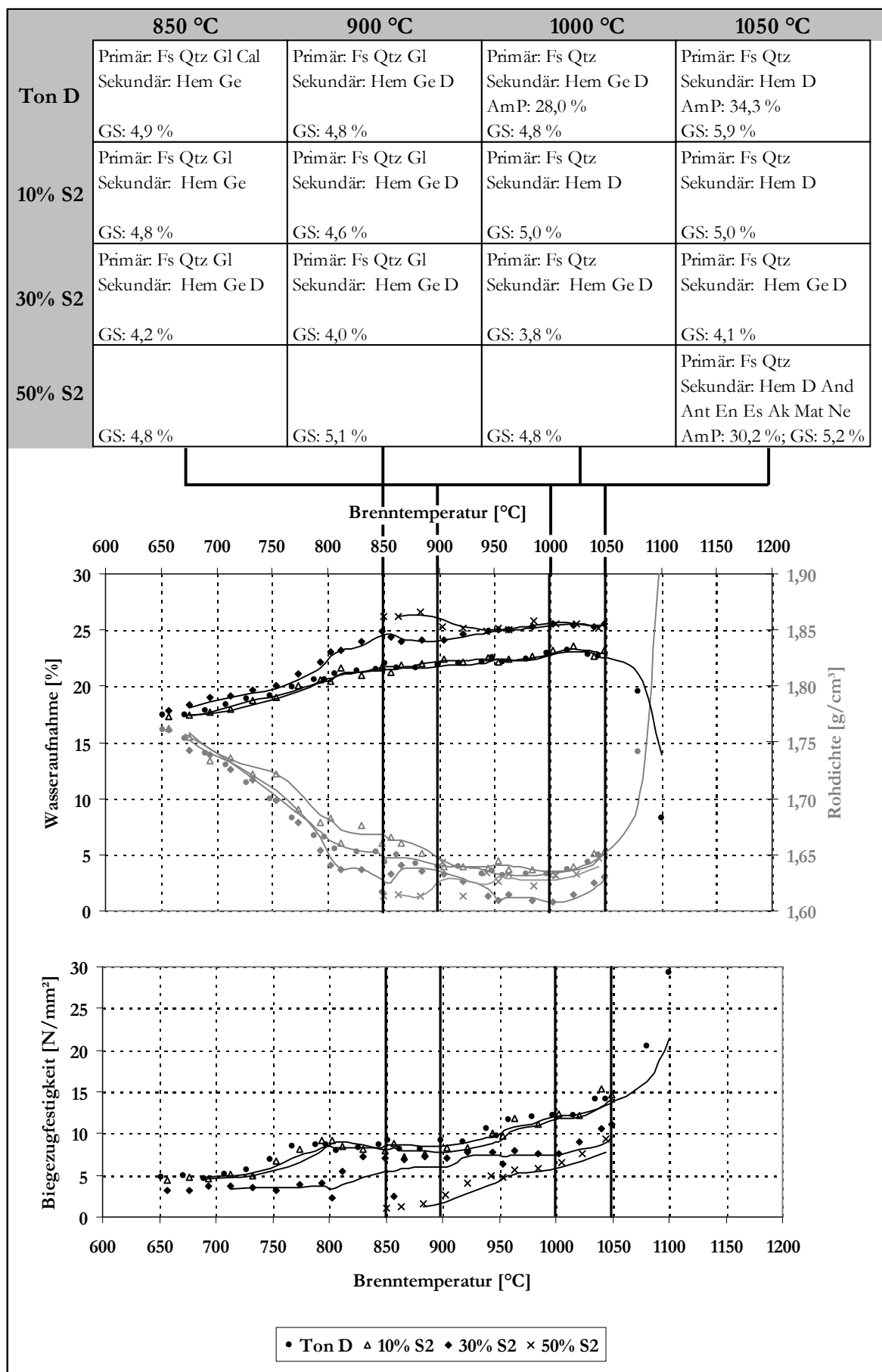
Anlage 3-27: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Zugabe von S1 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min); Einfluss des Aufbereitungsgrades von S1 (steigende Feinheit: S1-2 – S1-1 – S1-6)



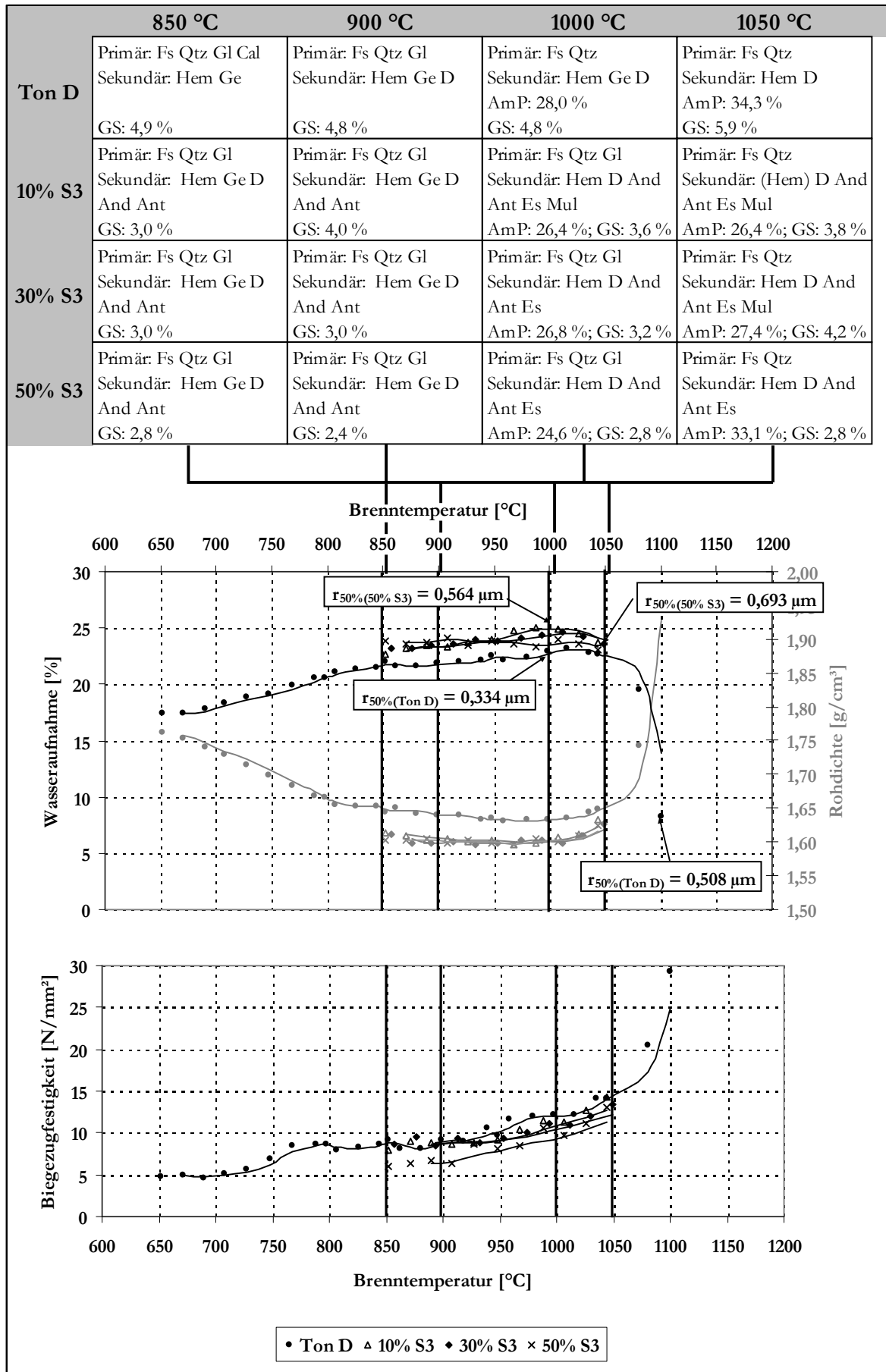
Anlage 3-28: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben durch Zugabe von S1 zum Ton D; Variation des Aufbereitungsgrades (steigende Feinheit: S1-2 – S1-1; BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2))



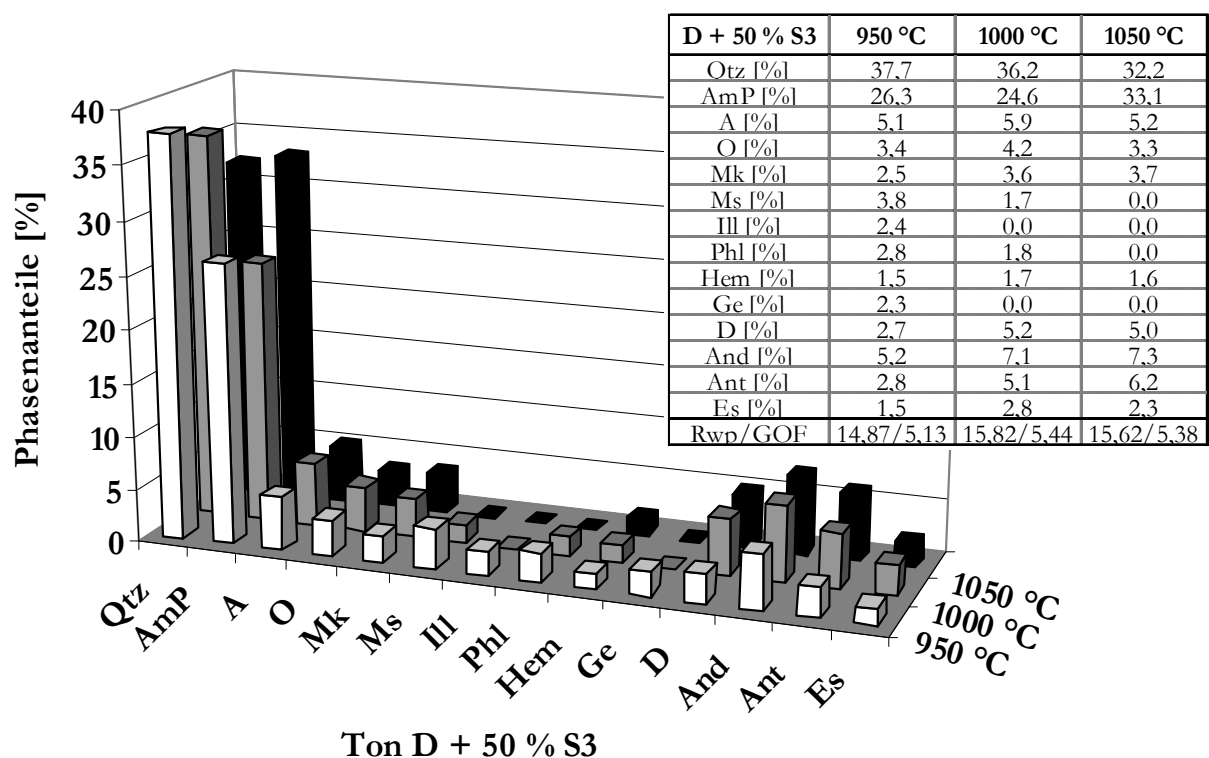
Anlage 3-29: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S2 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



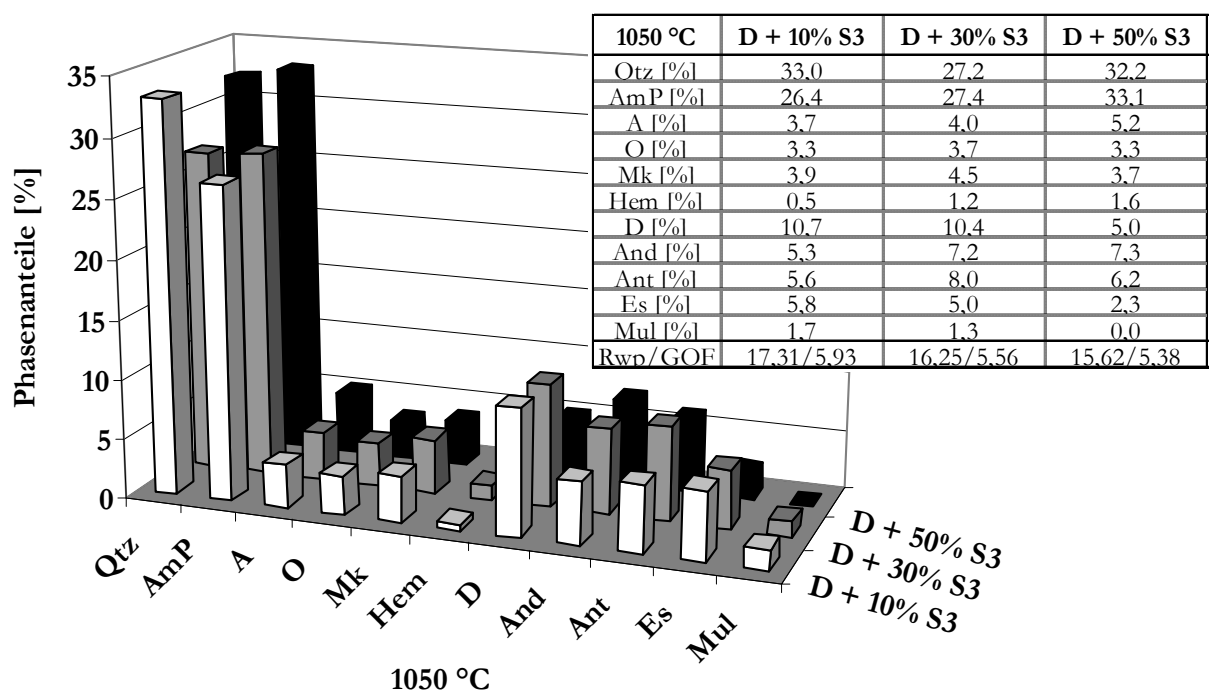
Anlage 3-30: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S3 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



Anlage 3-31: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S3 zum Ton D (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (0 0 2), Phl (0 0 2))

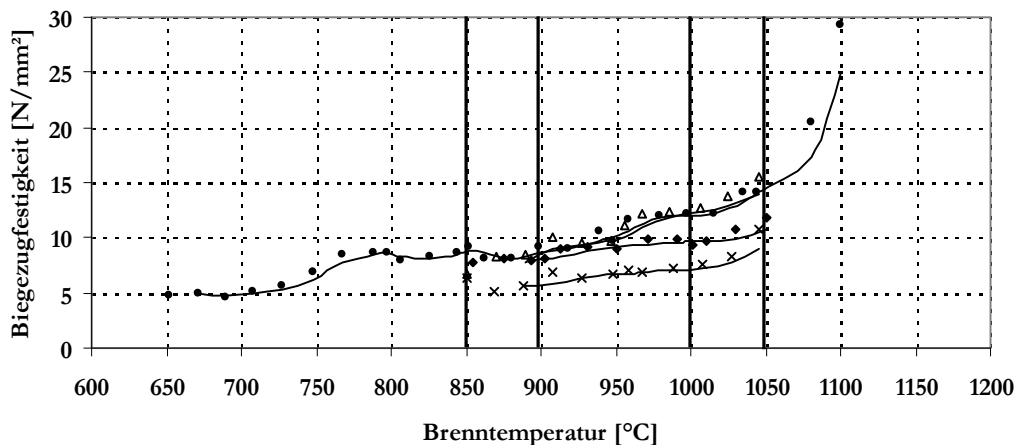
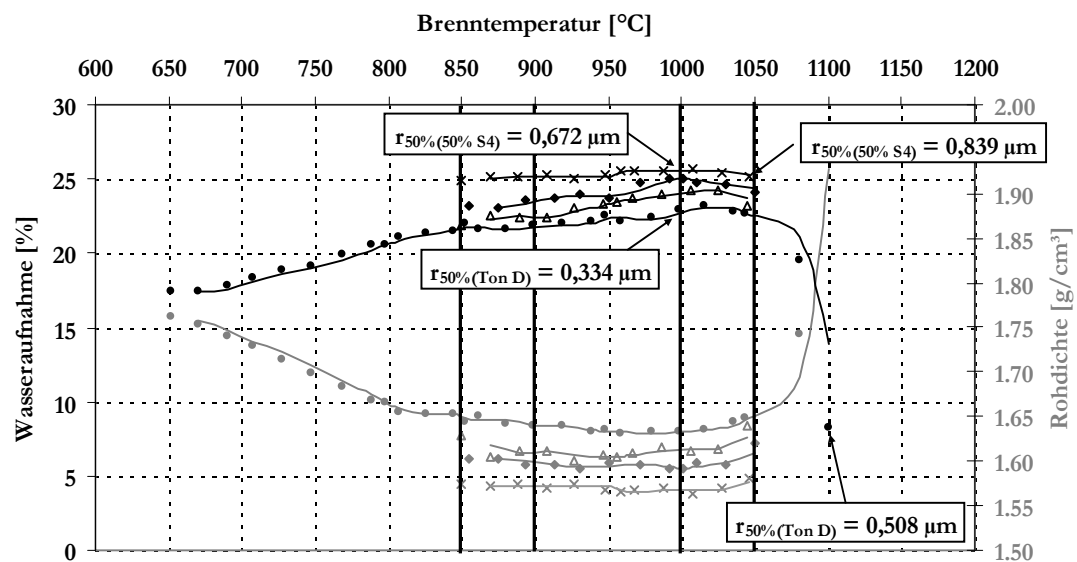


Anlage 3-32: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Zugabemenge von S3 zum Ton D (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (0 0 2), Phl (0 0 2))



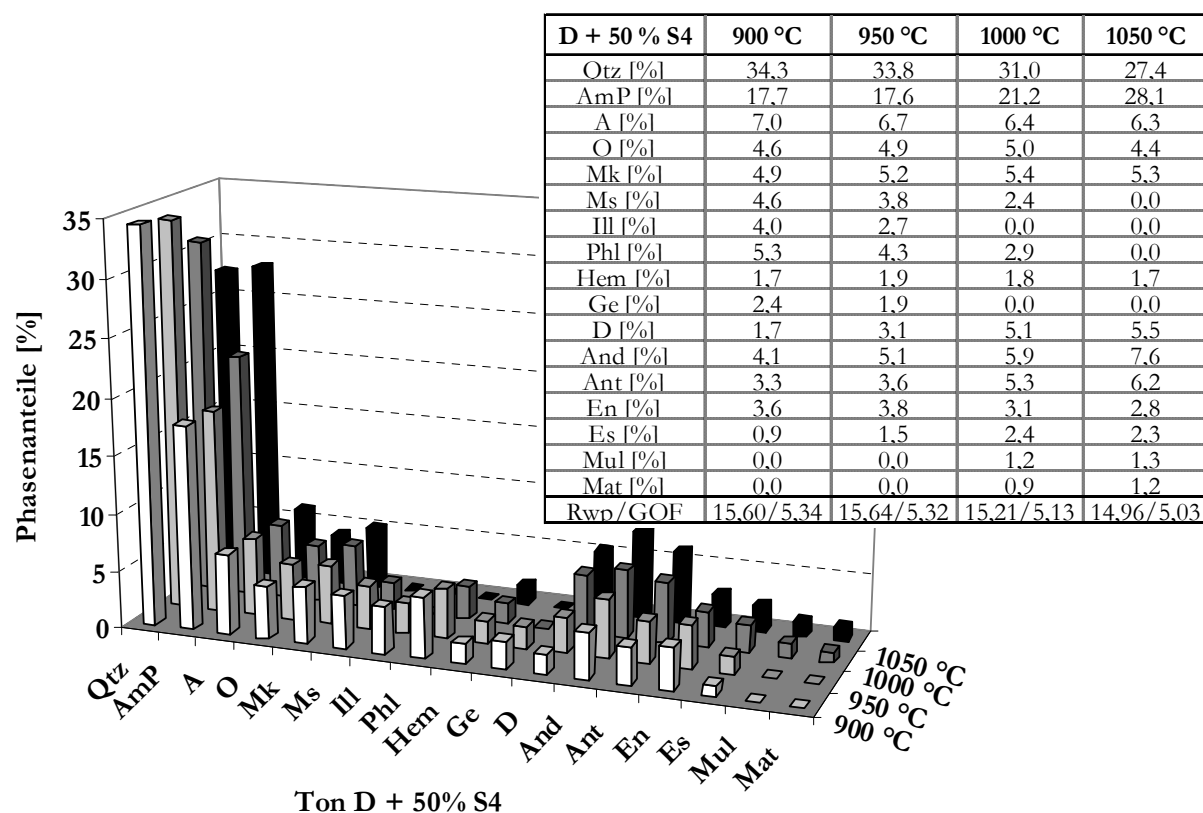
Anlage 3-33: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S4 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

	850 °C	900 °C	1000 °C	1050 °C
Ton D	Primär: Fs Qtz Gl Cal Sekundär: Hem Ge GS: 4,9 %	Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem Ge D GS: 4,8 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem Ge D AmP: 28,0 % GS: 4,8 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem D AmP: 34,3 % GS: 5,9 %
10% S4		Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem Ge D And Ant En Es GS: 4,4 %	Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem D And Ant En Es Mul AmP: 9,3 %; GS: 4,8 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem D And Ant En Es Mul AmP: 24,9 %; GS: 4,7 %
30% S4		Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem Ge D And Ant En Es GS: 4,6 %	Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem D And Ant En Es Mul AmP: 19,2 %; GS: 4,6 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem D And Ant En Es Mul AmP: 23,5 %; GS: 4,6 %
50% S4		Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem Ge D And Ant En Es GS: 4,3 %	Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem D And Ant En Es Mul Mat AmP: 21,2 %; GS: 3,6 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem D And Ant En Es Mul Mat AmP: 28,1 %; GS: 4,2 %

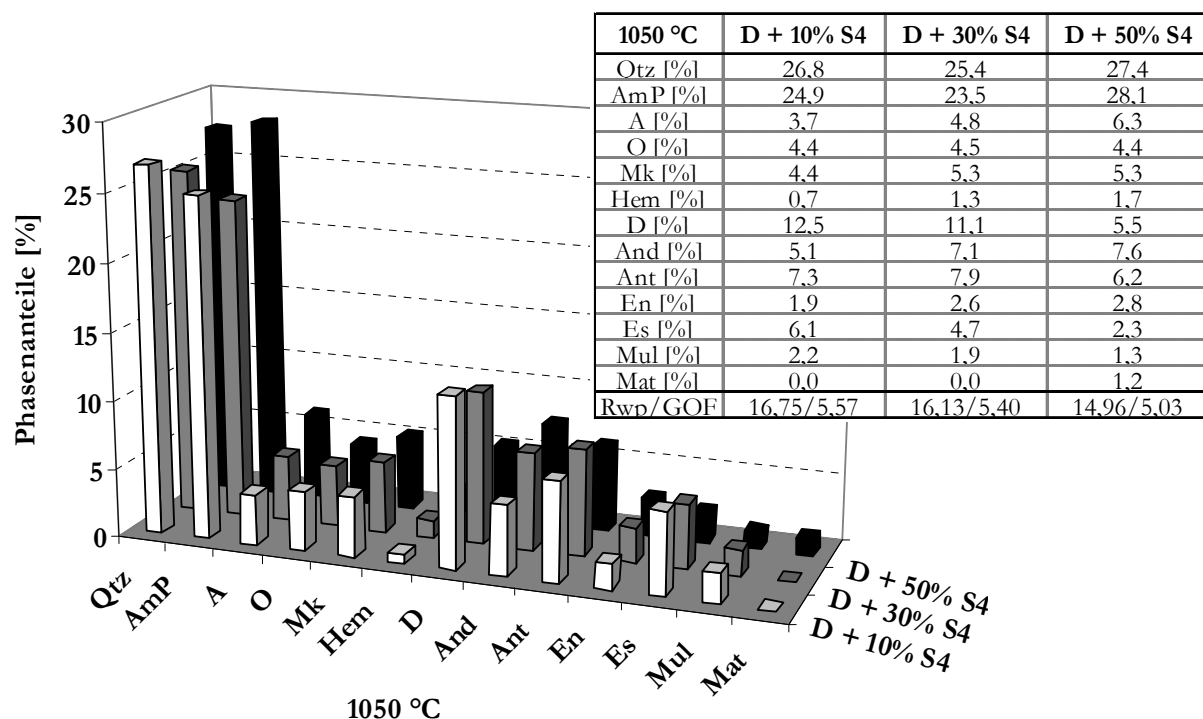


• Ton D ▲ 10% S4 ◆ 30% S4 × 50% S4

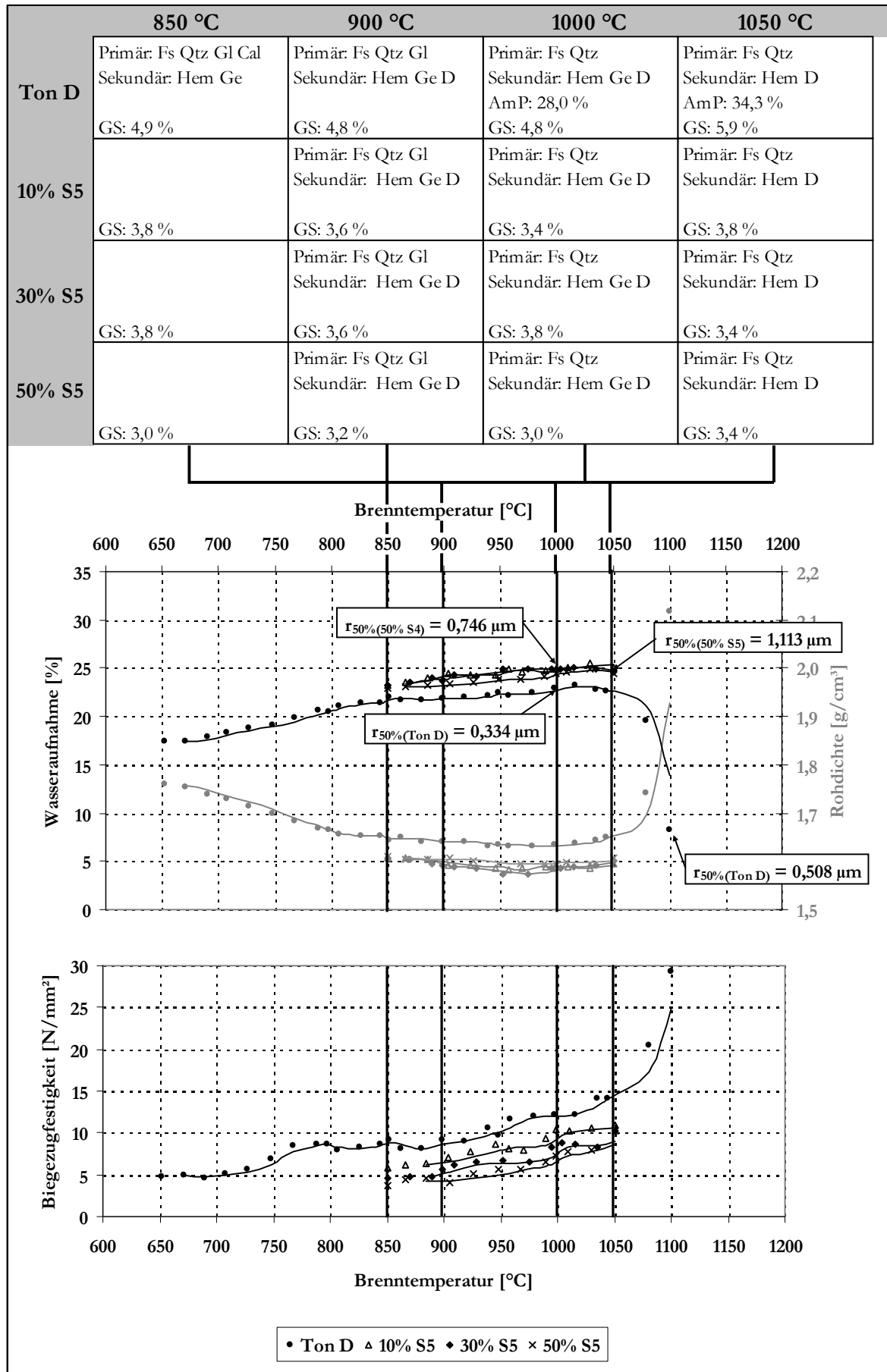
Anlage 3-34: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% S4 zum Ton D (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (0 0 2), Phl (0 0 2), Mul (1 1 1))



Anlage 3-35: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Zugabemenge von S4 zum Ton D (BT 1050 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ms (0 0 2), Ill (0 0 2), Phl (0 0 2), Mul (1 1 1))



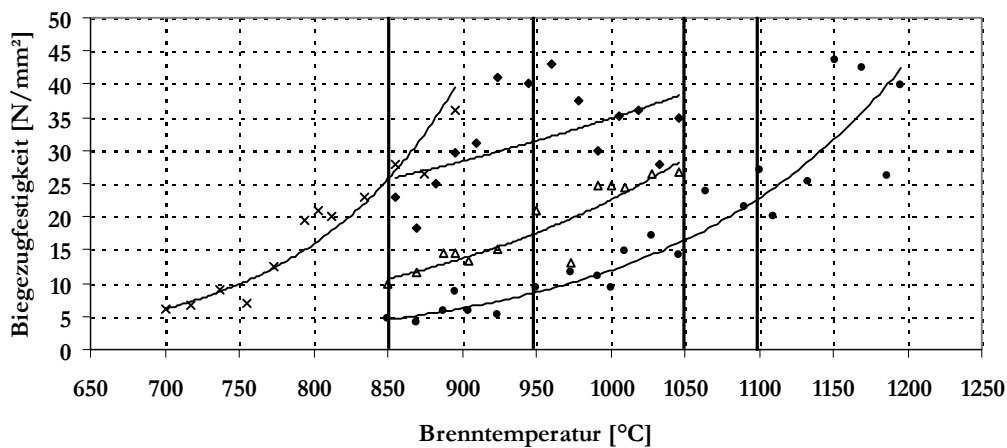
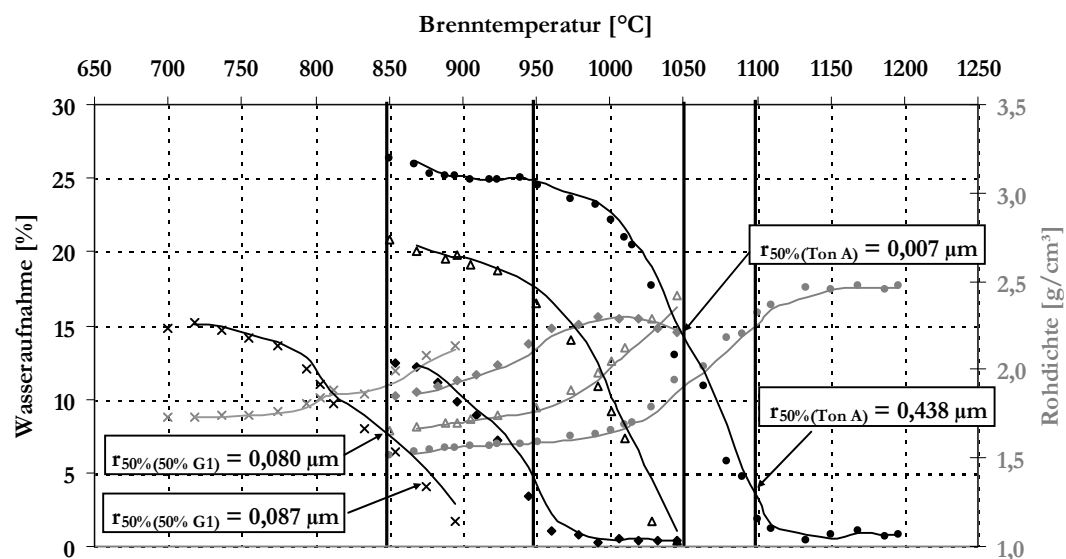
Anlage 3-36: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von S5 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



3.2 Zusatz von Glasmehlen

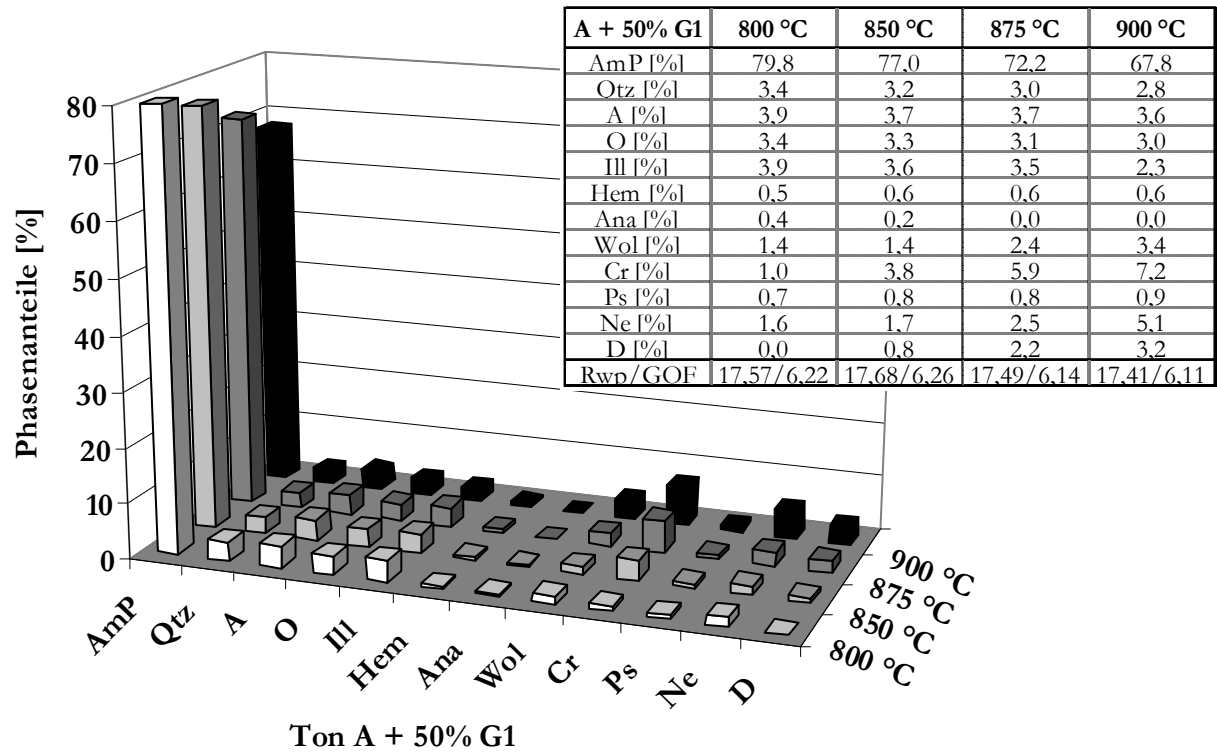
Anlage 3-37:: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G1 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

	850 °C	950 °C	1050 °C	1100 °C
Ton A	Primär: Fs Qtz Gl Ana GS: 8,0 %	Primär: Fs Qtz Gl Ana AmP: 89,0 % GS: 8,5 %	Primär: Fs Qtz Ana Sekundär: Mul Sp AmP: 92,3 % GS: 12,6 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem Mul Ps Sp; AmP n.b. GS: 16,6 %
10% G1	Primär: Fs Qtz Gl Ana Sekundär: Cr GS: 7,2 %	Primär: Fs Qtz Gl Ana Sekundär: Cr GS: 8,2 %	Primär: Fs Qtz Ana Sekundär: Hem Mul Cr GS: 15,0 %	
30% G1	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem Cr GS: 8,0 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem Cr Wol AmP: 83,8 % GS: 11,0 %	Primär: Fs Qtz Sekundär: Hem Cr Wol AmP: 76,5 % GS: 13,0 %	
50% G1	Primär: Fs Qtz Gl Ana Sekundär: Hem Cr Wol Ne D Ps; AmP: 77,0 % GS: 11,2 %			

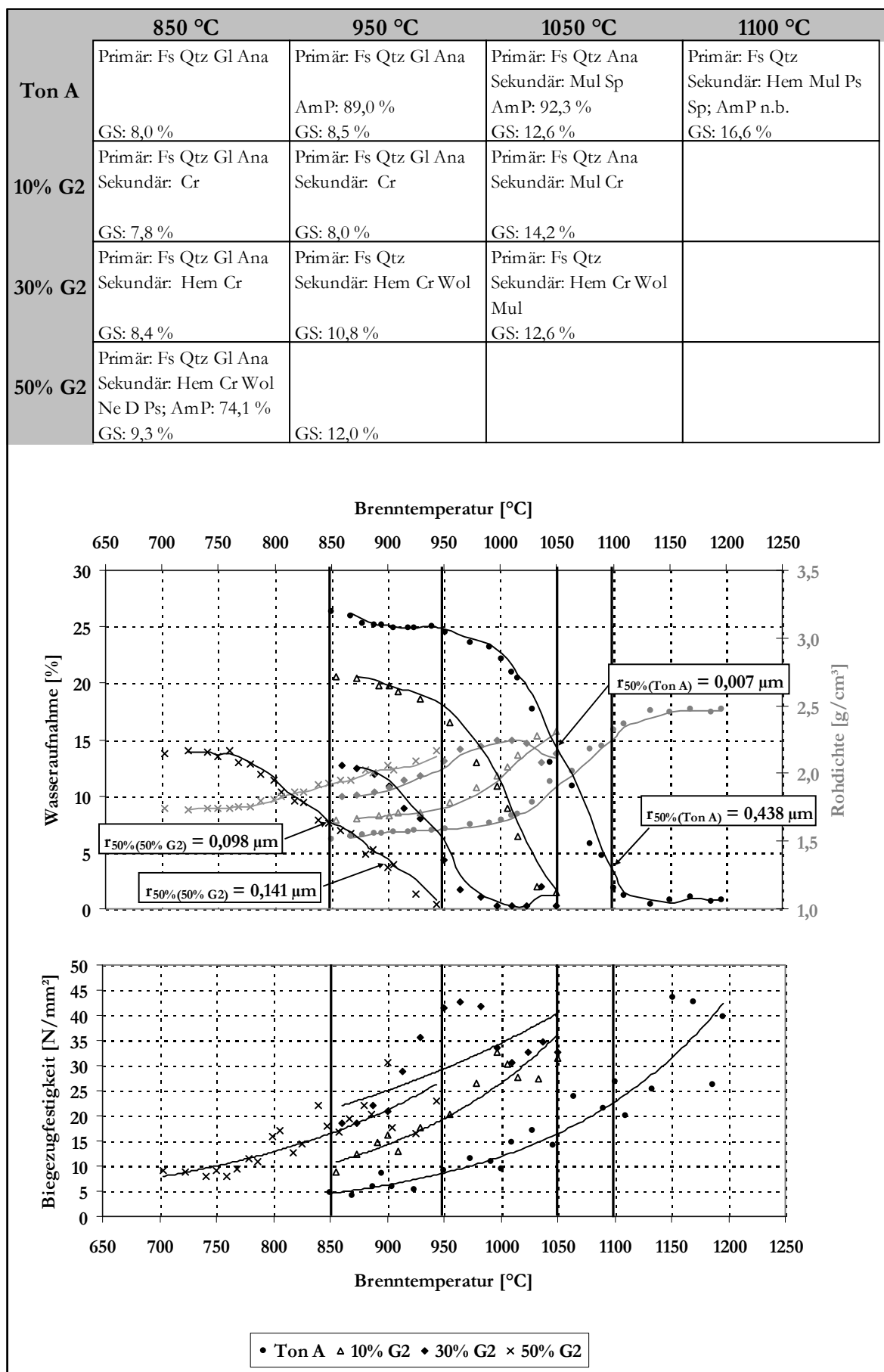


• Ton A △ 10% G1 ♦ 30% G1 × 50% G1

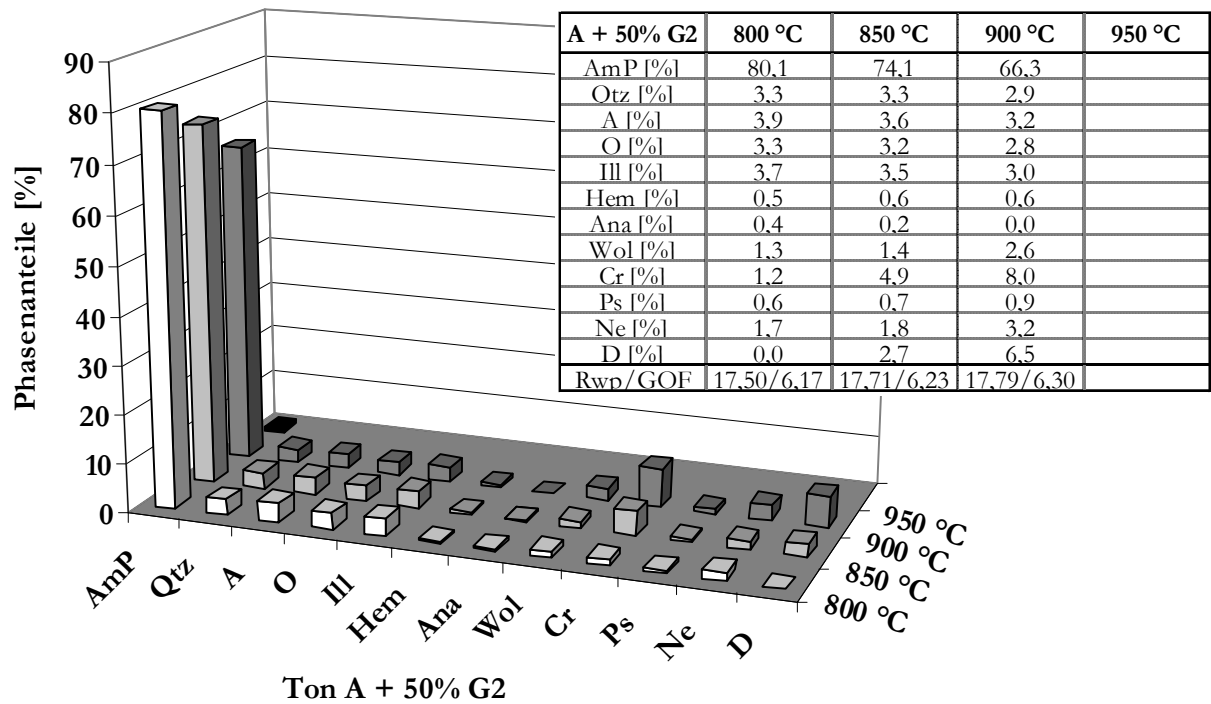
Anlage 3-38: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50 % G1 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), Ill (1 -1 -1), Wol (0 0 2))



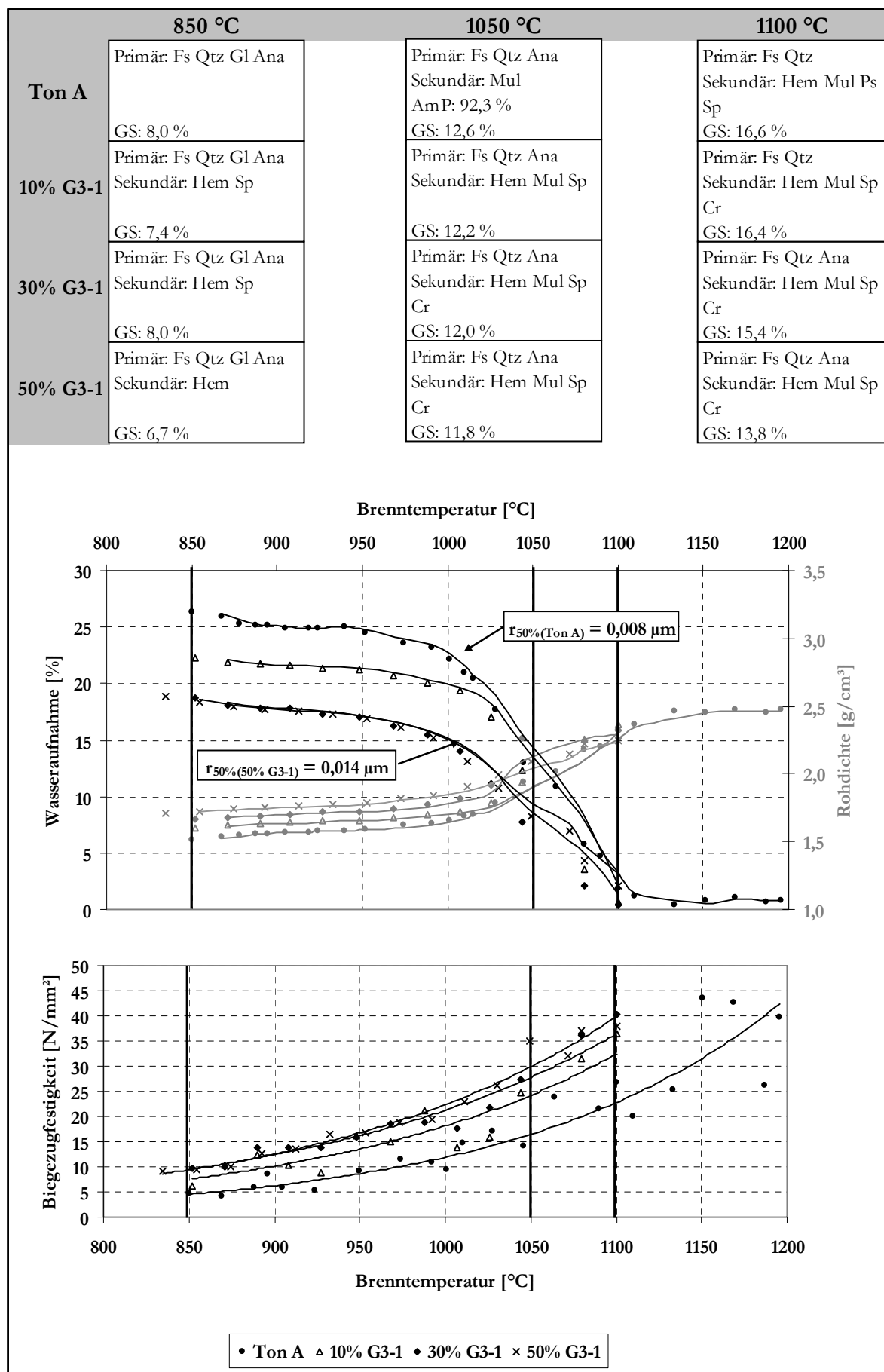
Anlage 3-39: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G2 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

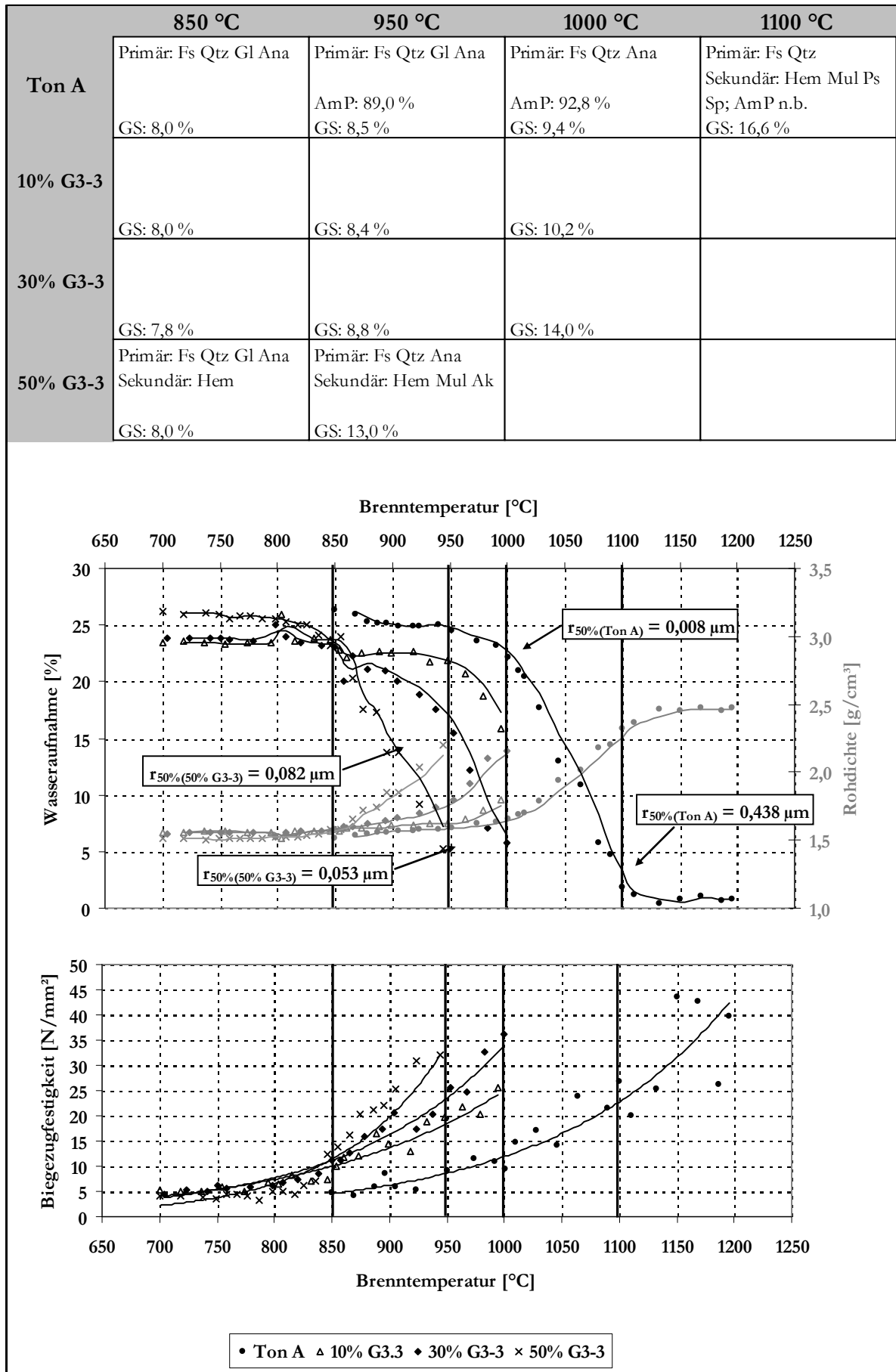


Anlage 3-40: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50 % G2 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), Ill (1 -1 -1), Wol (0 0 2))

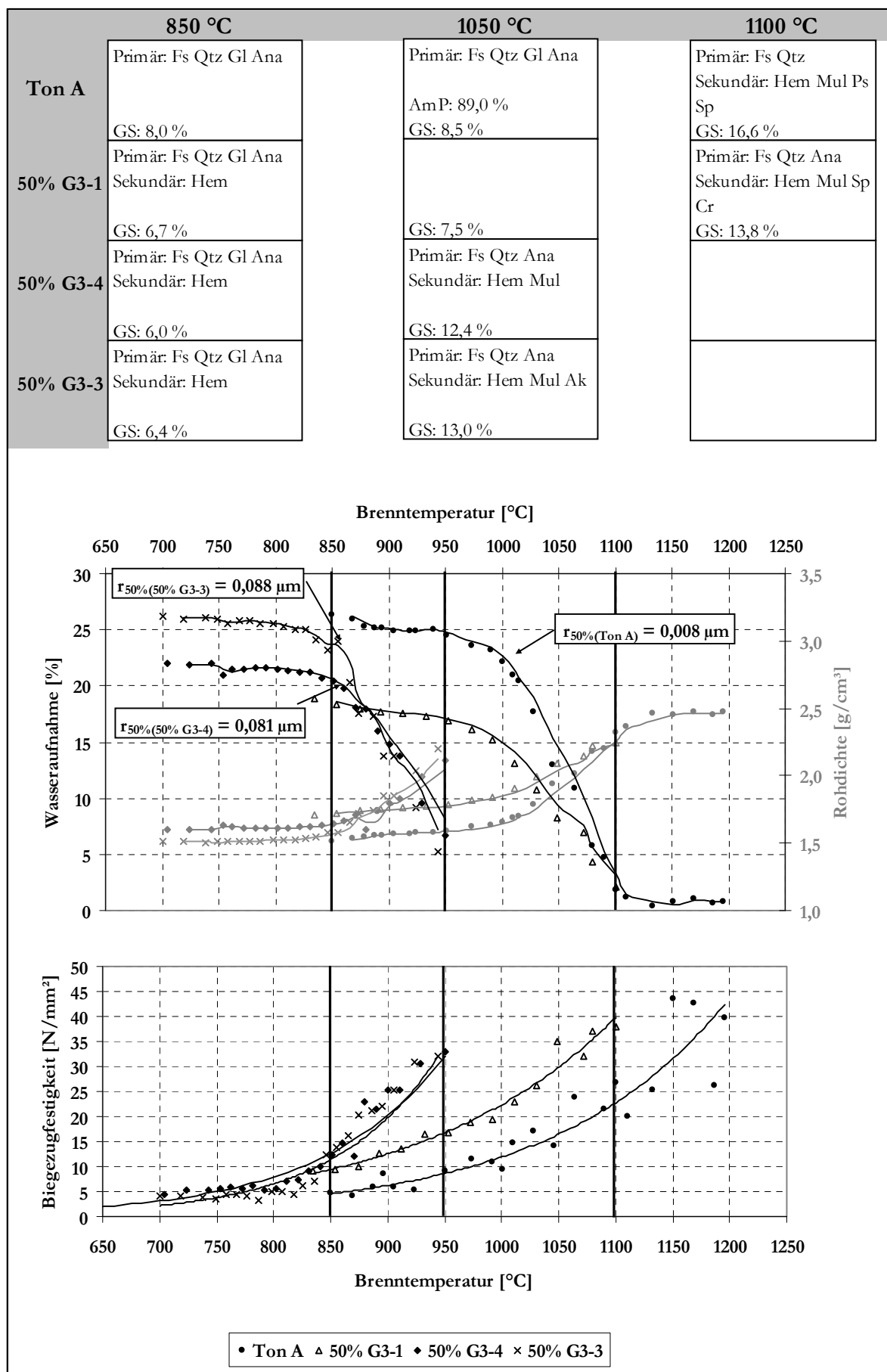


Anlage 3-41: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G3-1 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



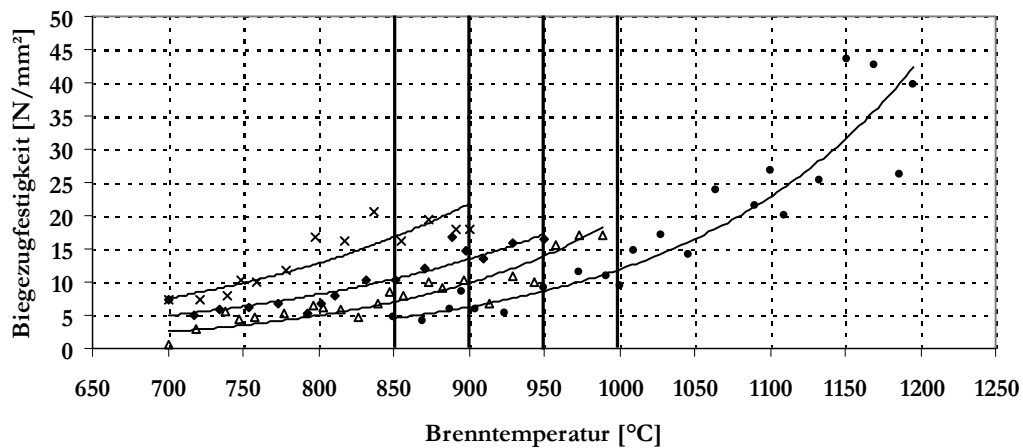
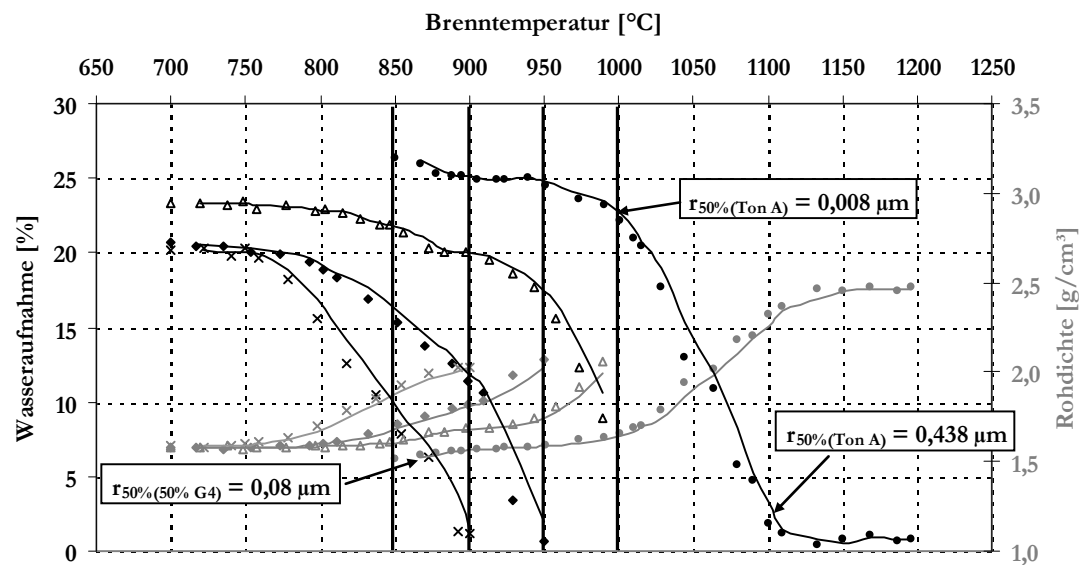
Anlage 3-42: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G3-3 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)


Anlage 3-43: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Zugabe von G3 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min); Einfluss des Aufbereitungsgrades von G3 (steigende Feinheit: G3-1 – G3-4 – G3-3)



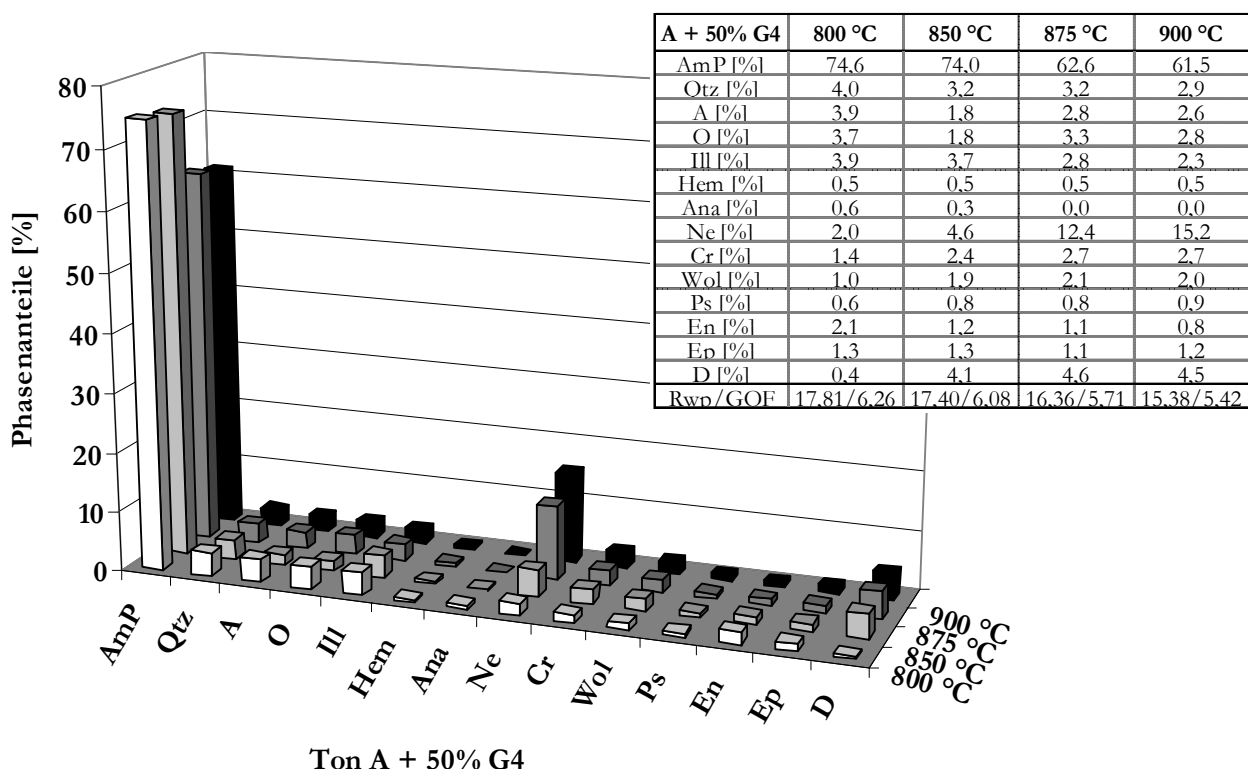
Anlage 3-44: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G4 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
Ton A	Primär: Fs Qtz Gl Ana GS: 8,0 %	Primär: Fs Qtz Gl Ana AmP: 84,2 % GS: 8,1 %	Primär: Fs Qtz Gl Ana AmP: 89,0 % GS: 8,5 %	Primär: Fs Qtz Ana AmP: 92,8 % GS: 9,4 %
10% G4	GS: 7,7 %	Primär: Fs Qtz Gl Ana Sekundär: (Hem) (Cr) (Wol) Ps Ne En Ep AmP: 75,7 %; GS: 8,5 %	Primär: Fs Qtz Gl Ana Sekundär: (Hem) (Cr) (Wol) Ps Ne En Ep AmP: 76,1%; GS: 11,60%	Primär: Fs Qtz Gl (Ana) Sekundär: (Hem) Cr (Wol) Ps Ne En Ep AmP: 78,8%; GS: 12,60%
30% G4	GS: 8,2 %	Primär: Fs Qtz Gl (Ana) Sekundär: (Hem) Cr (Wol) Ps Ne En (Ep) D AmP: 77,2 %; GS: 9,7 %	Primär: Fs Qtz Gl (Ana) Sekundär: (Hem) Cr Wol Ps Ne En Ep D AmP: 75,8%; GS: 12,0%	
50% G4	Primär: Fs Qtz Gl (Ana) Sekundär: Hem Cr Wol Ne D Ps En Ep AmP: 74,0%; GS: 11,0%	Primär: Fs Qtz Gl Sekundär: Hem Cr Wol Ps Ne D En Ep AmP: 61,5%; GS: 11,6%		

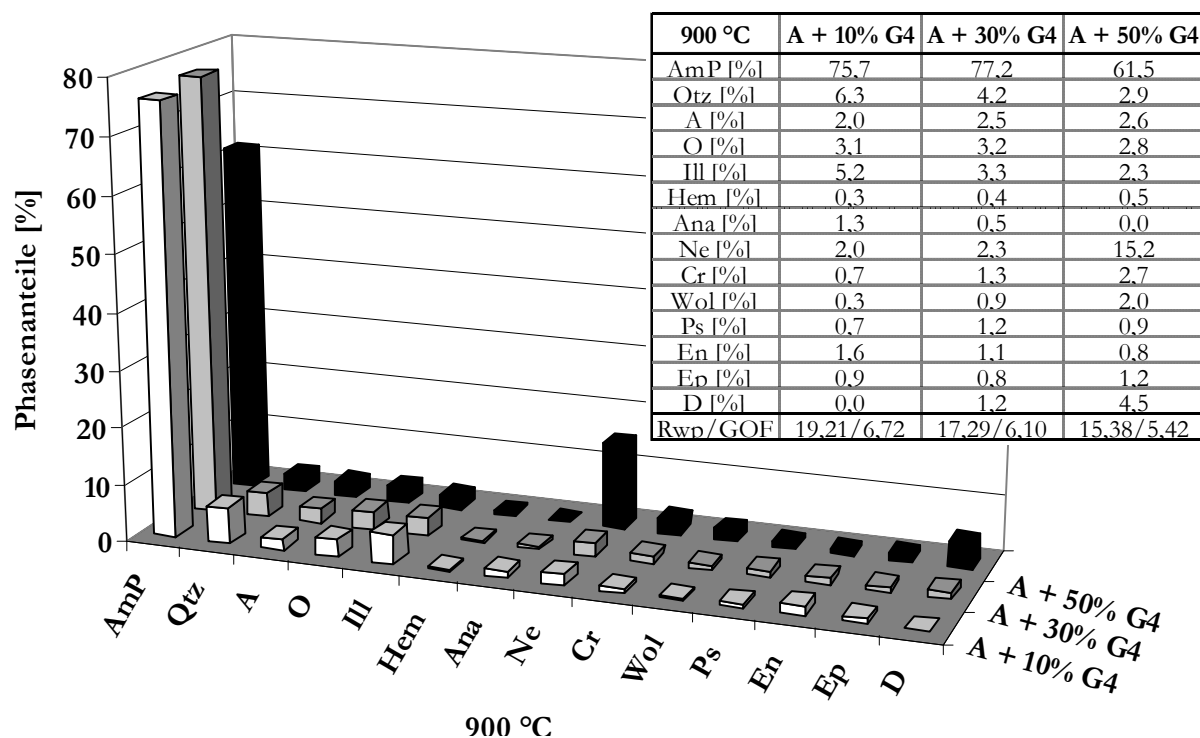


• Ton A △ 10% G4 ◆ 30% G4 × 50% G4

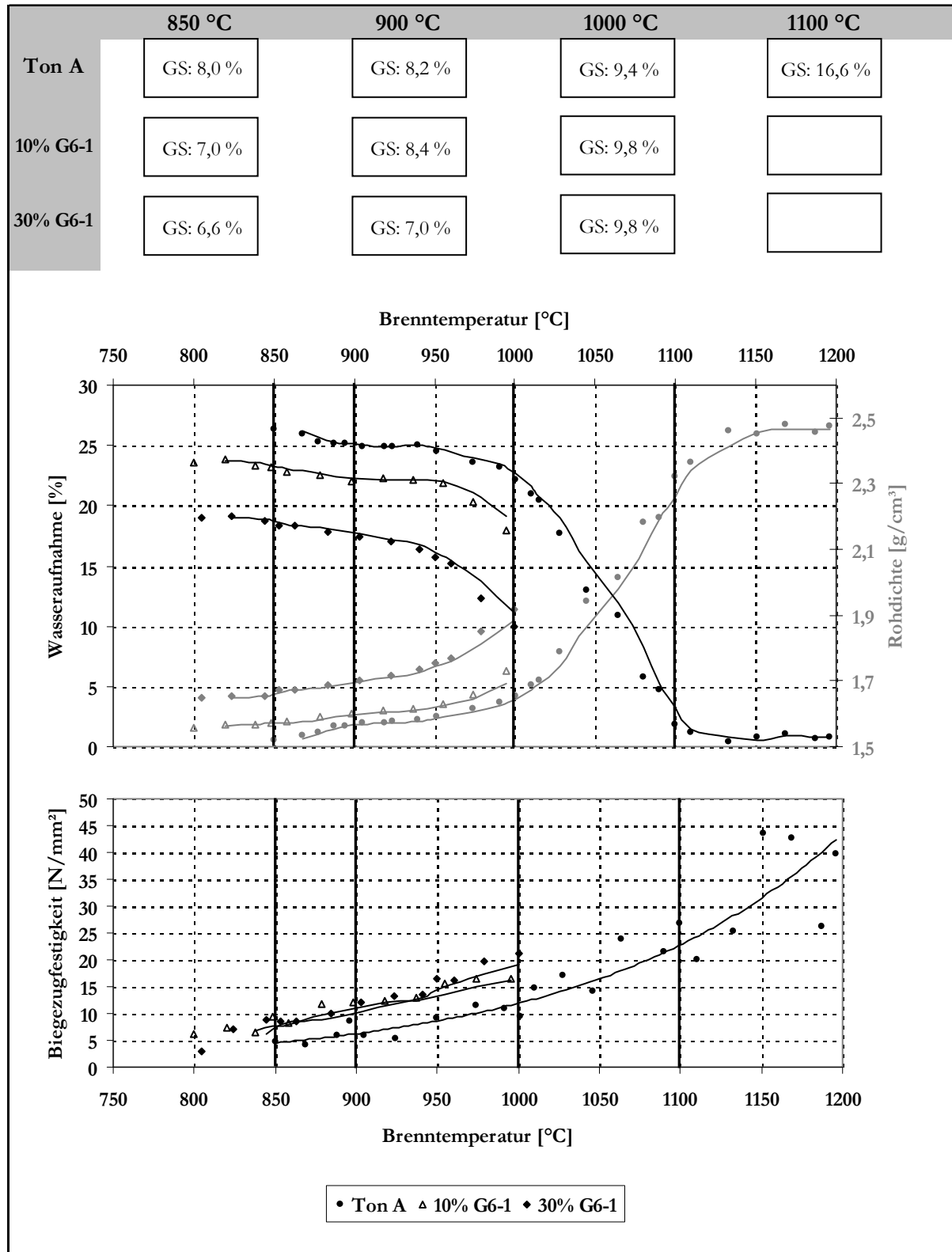
Anlage 3-45: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% G4 zum Ton A (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ill (1 -1 -1), Ep (0 0 4))



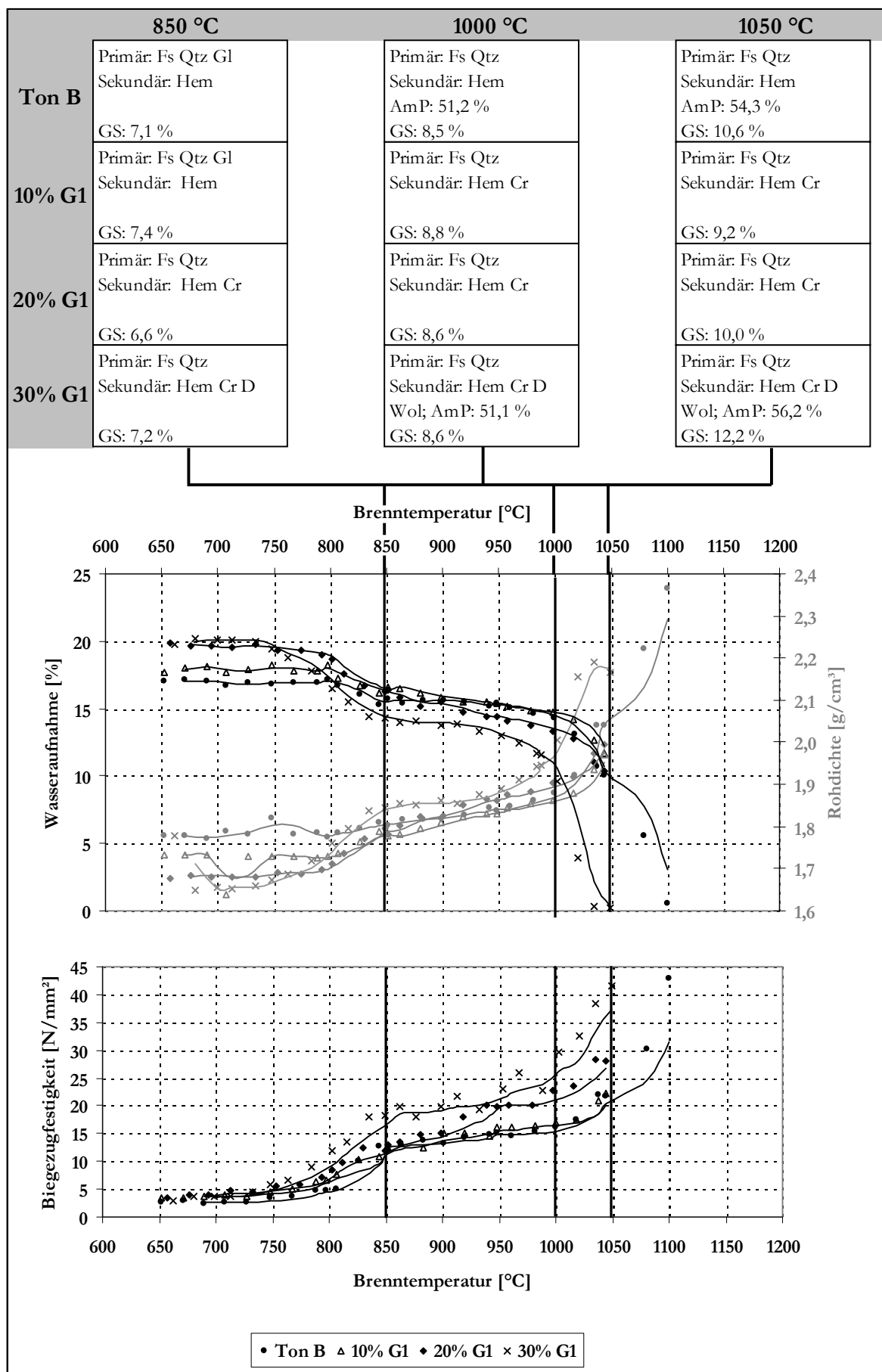
Anlage 3-46: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Variation der Zugabemenge von G4 zum Ton A (BT 900 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Ill (1 -1 -1), Ep (0 0 4))



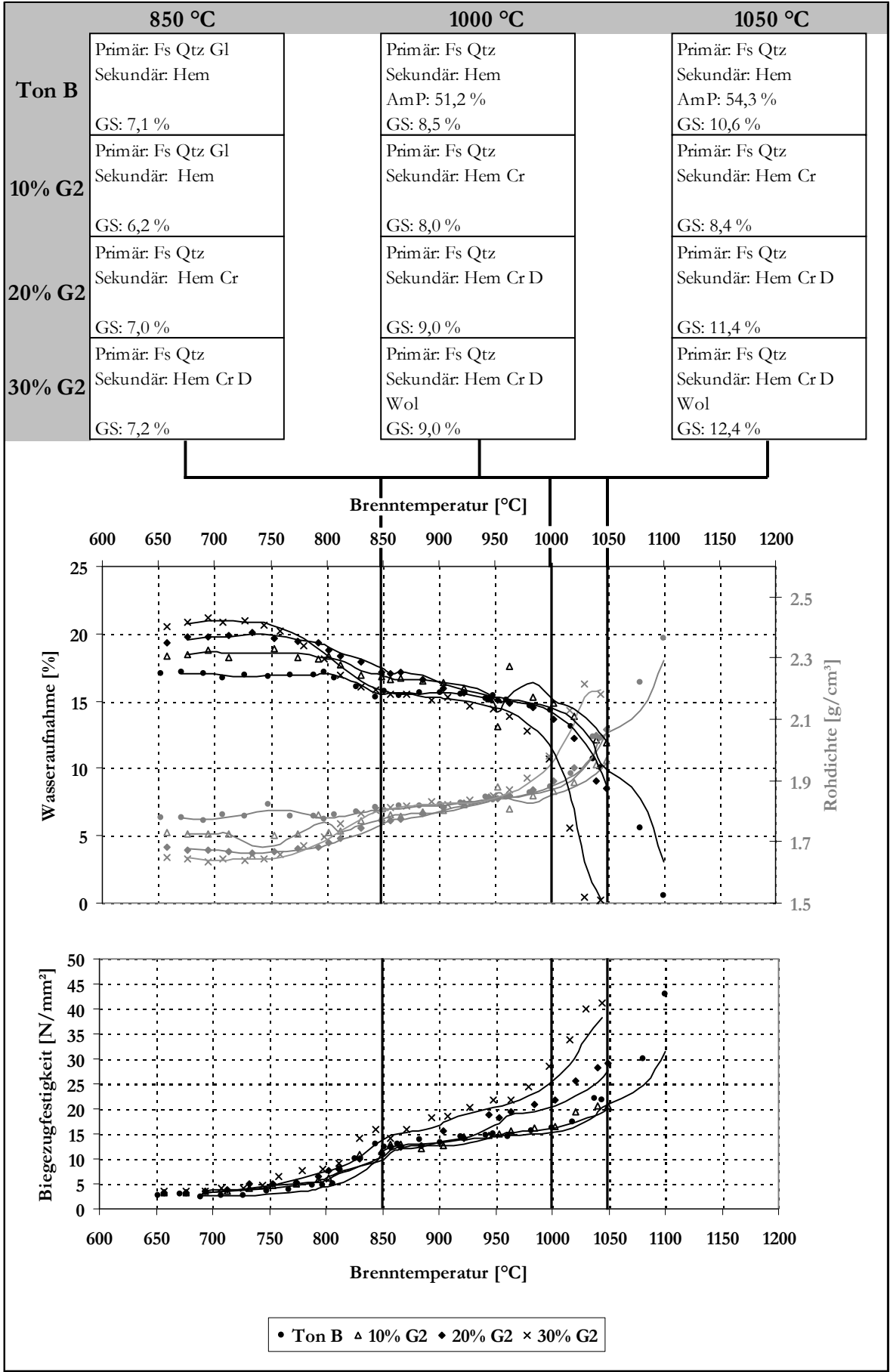
Anlage 3-47: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G6-1 zum Ton A (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



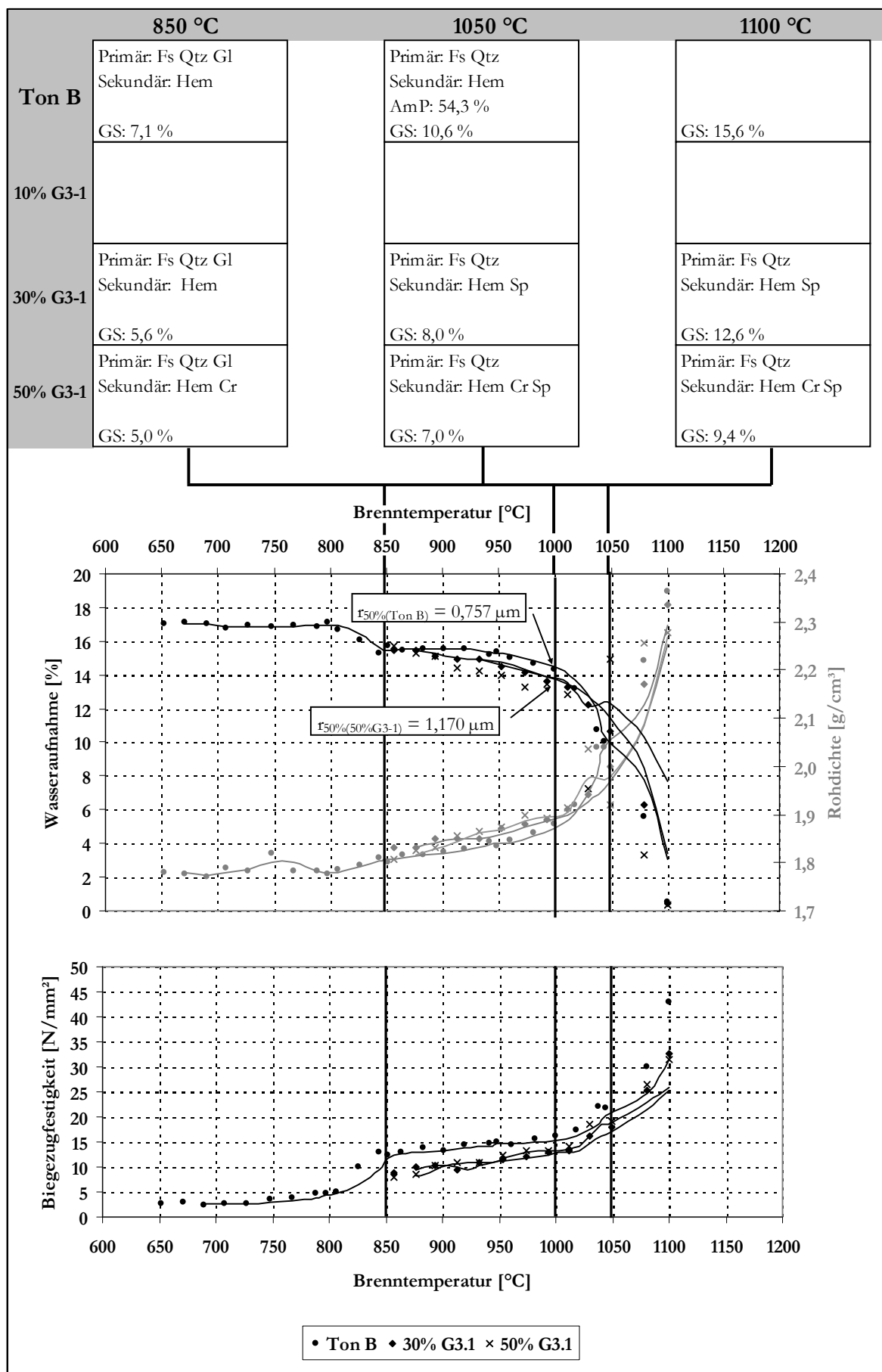
Anlage 3-48: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G1 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



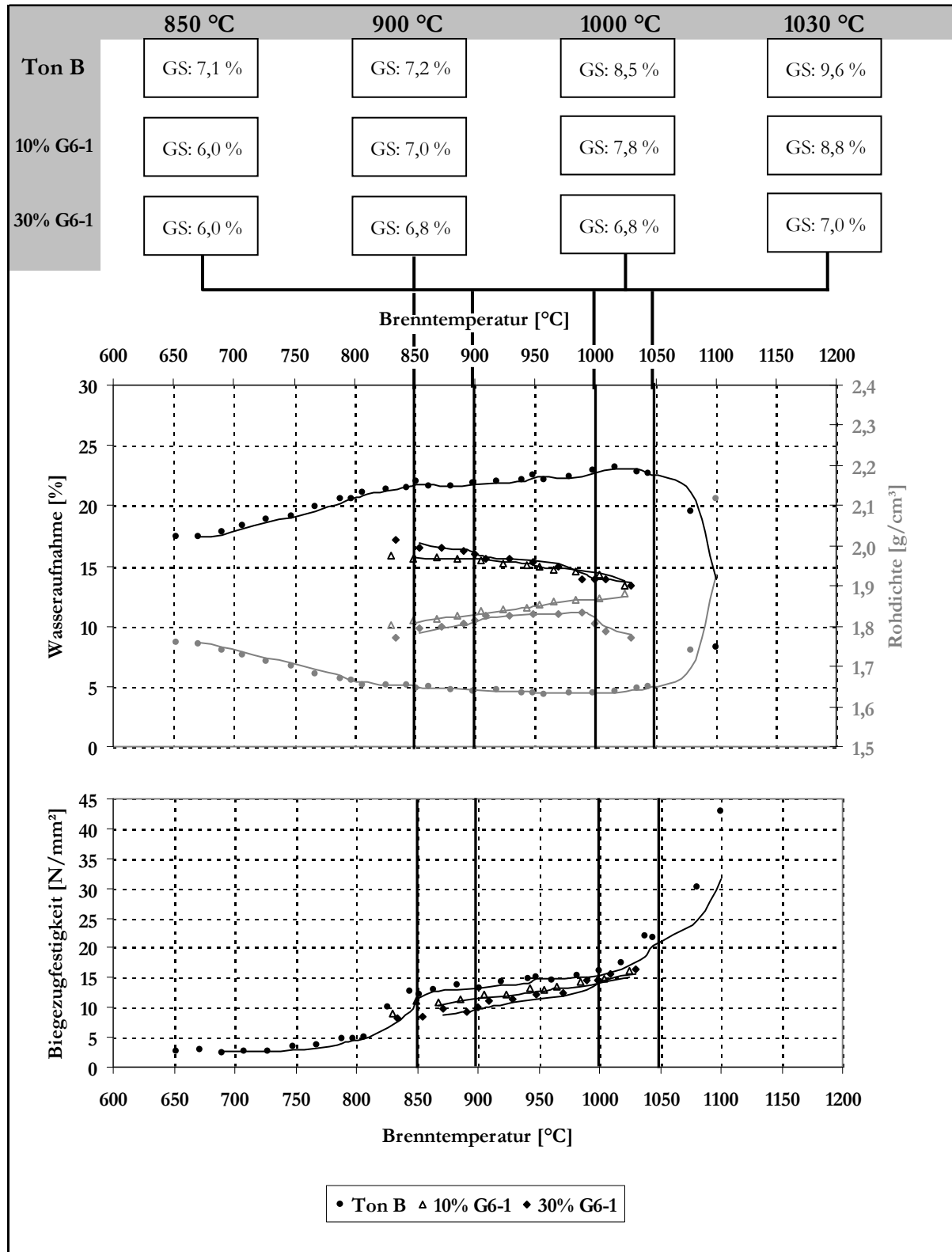
Anlage 3-49: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G2 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



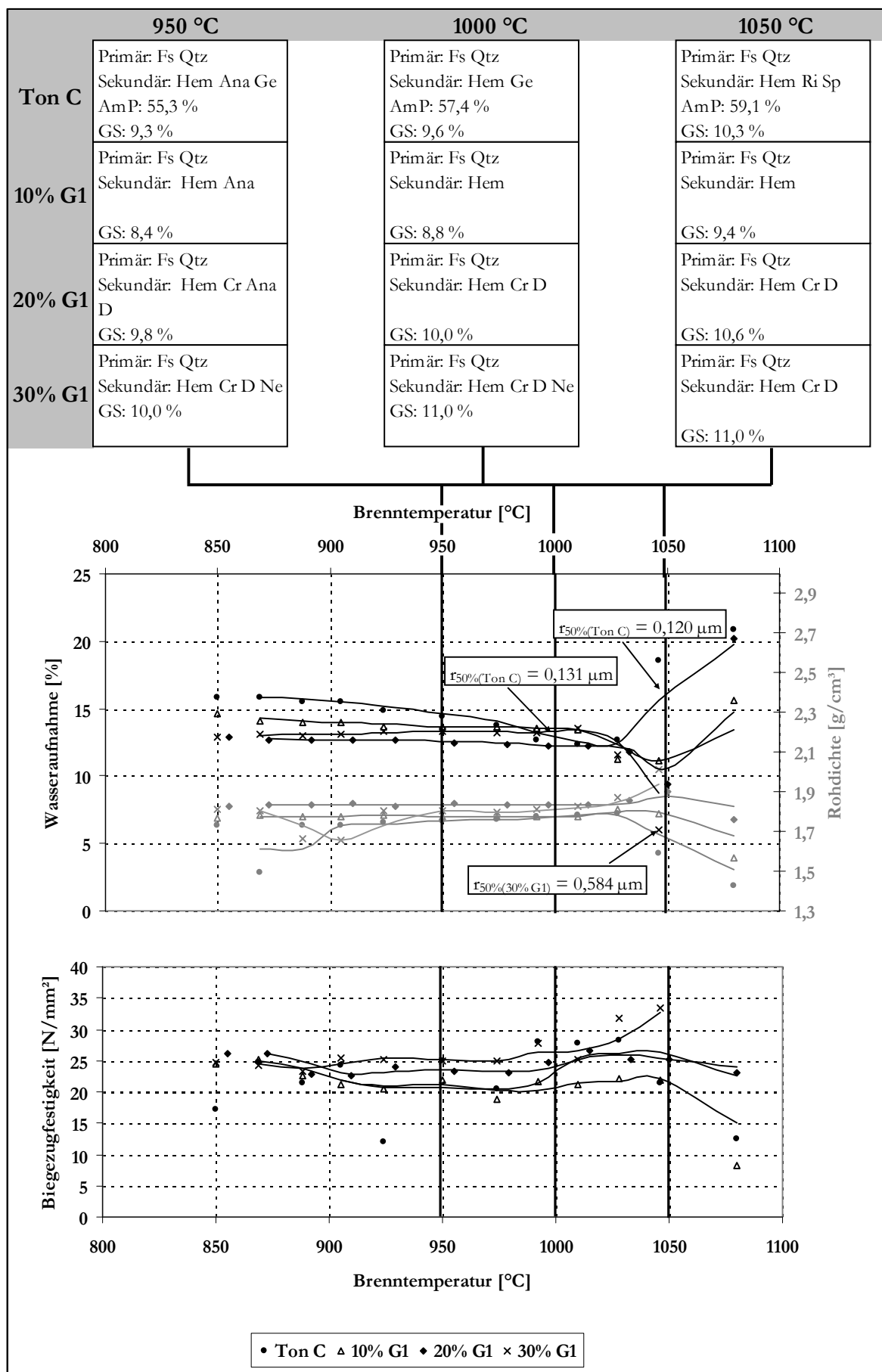
Anlage 3-50: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G3-1 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

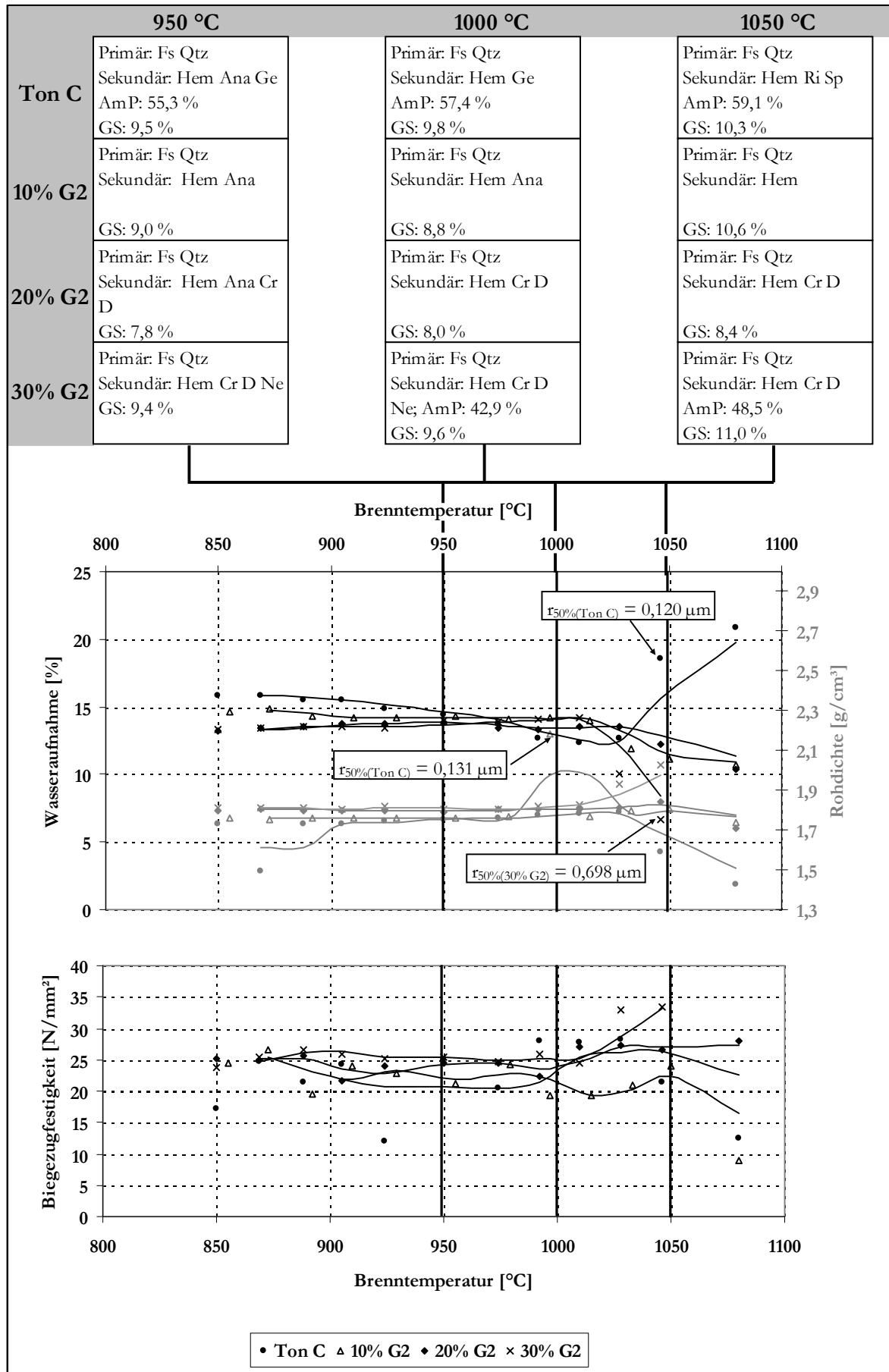


Anlage 3-51: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G6-1 zum Ton B (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

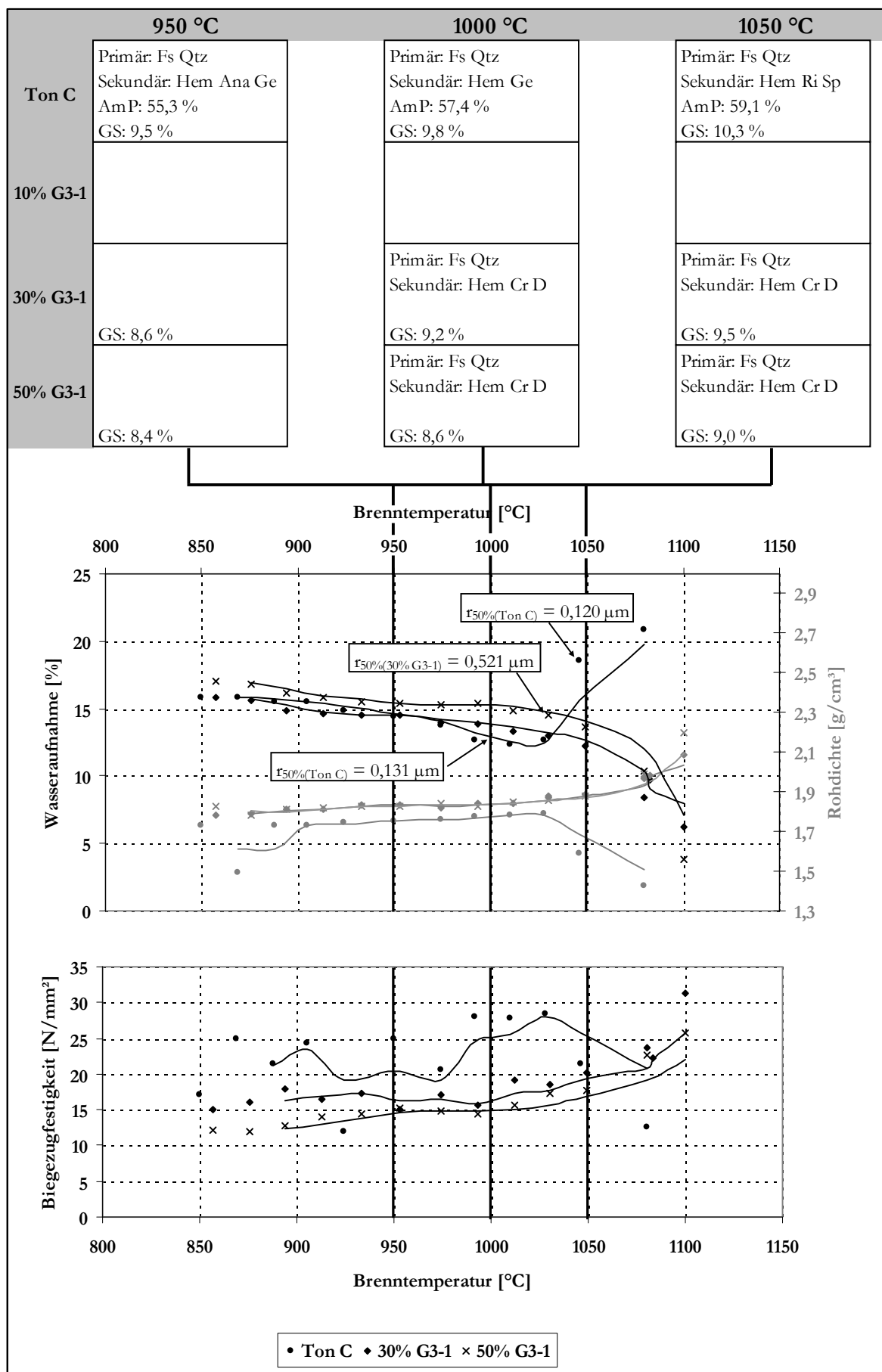


Anlage 3-52: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G1 zum Ton C (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

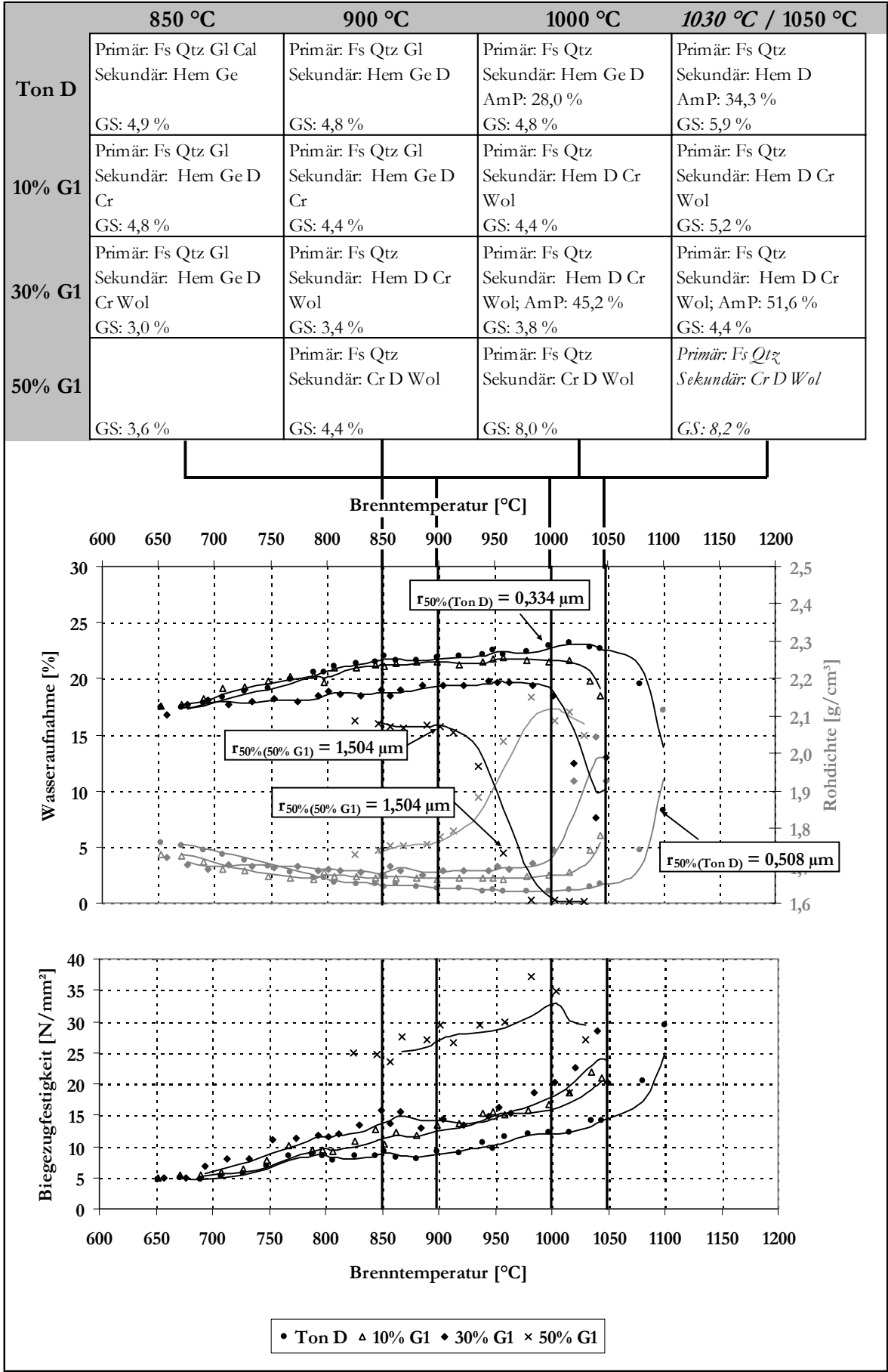


Anlage 3-53: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G2 zum Ton C (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)


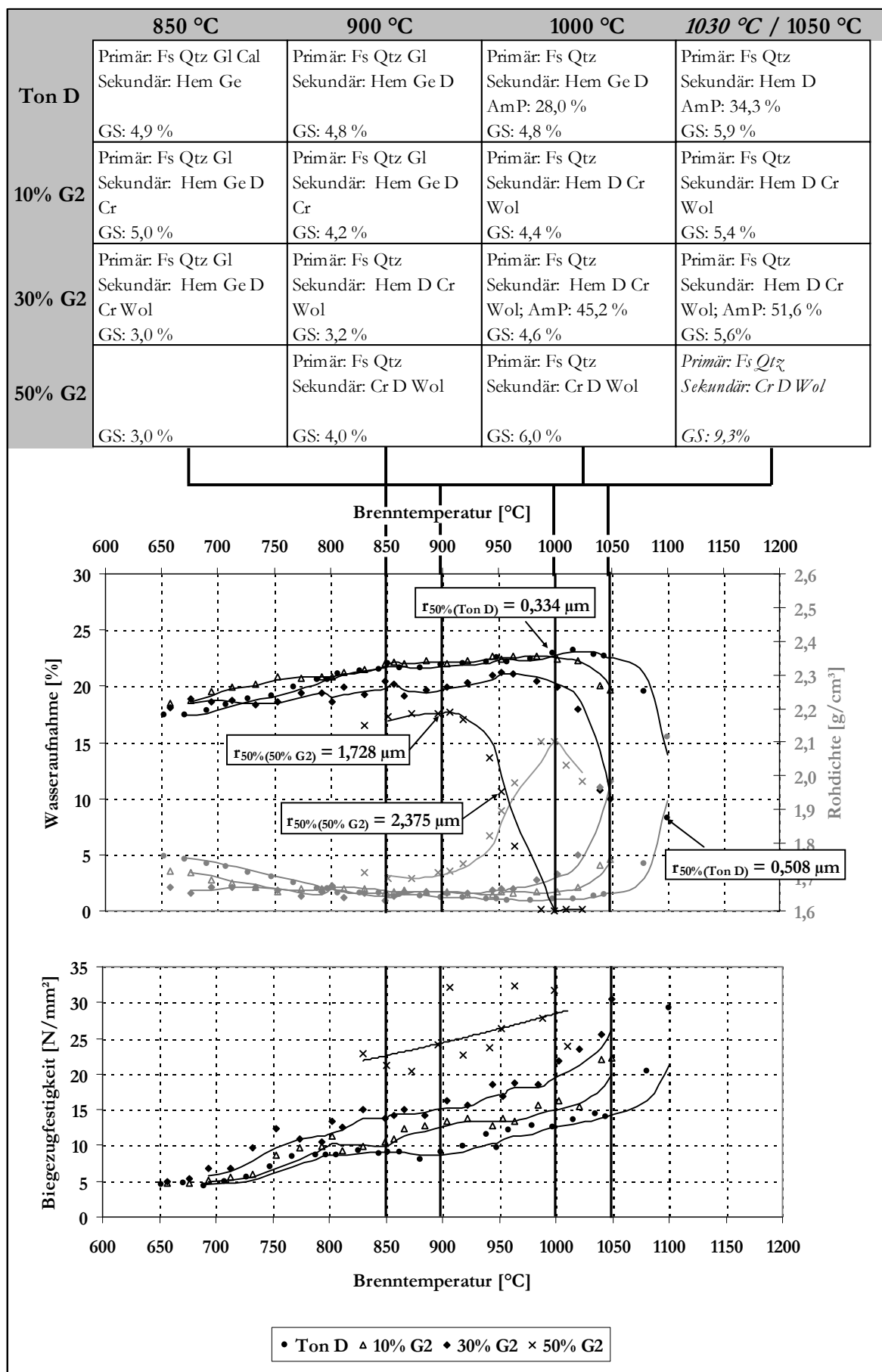
Anlage 3-54: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G3-1 zum Ton C (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

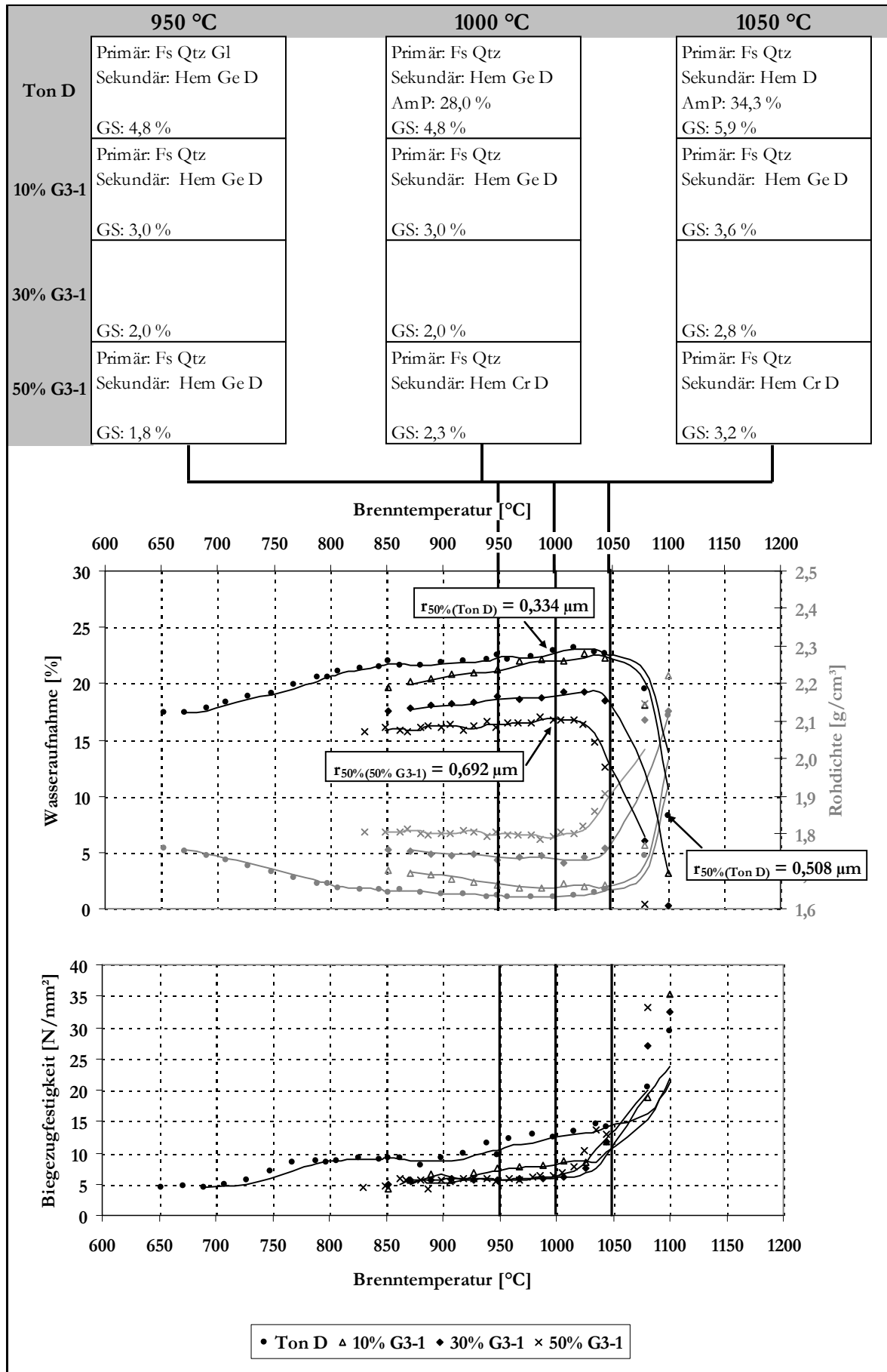


Anlage 3-55: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G1 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

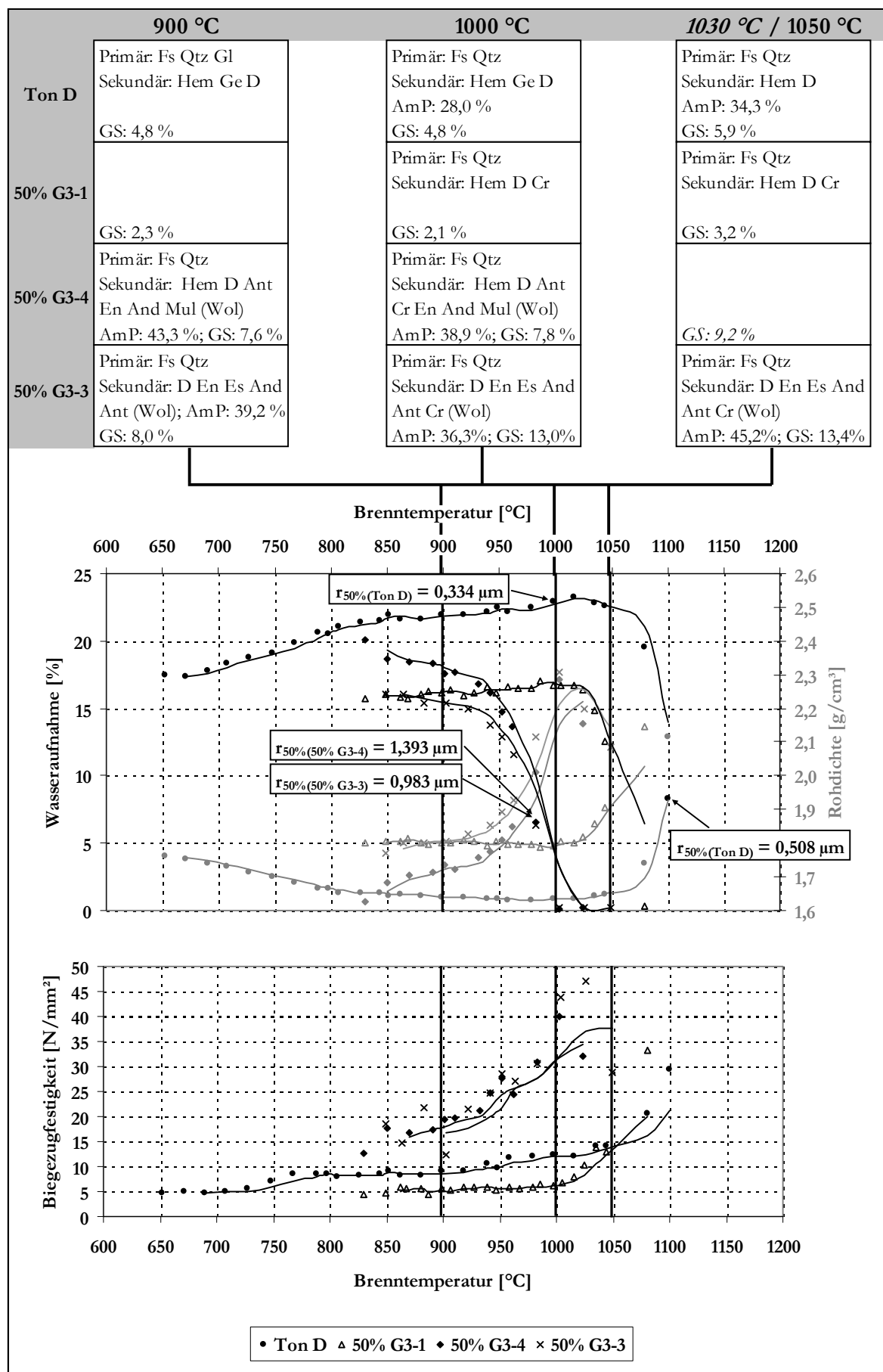


Anlage 3-56: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G2 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)

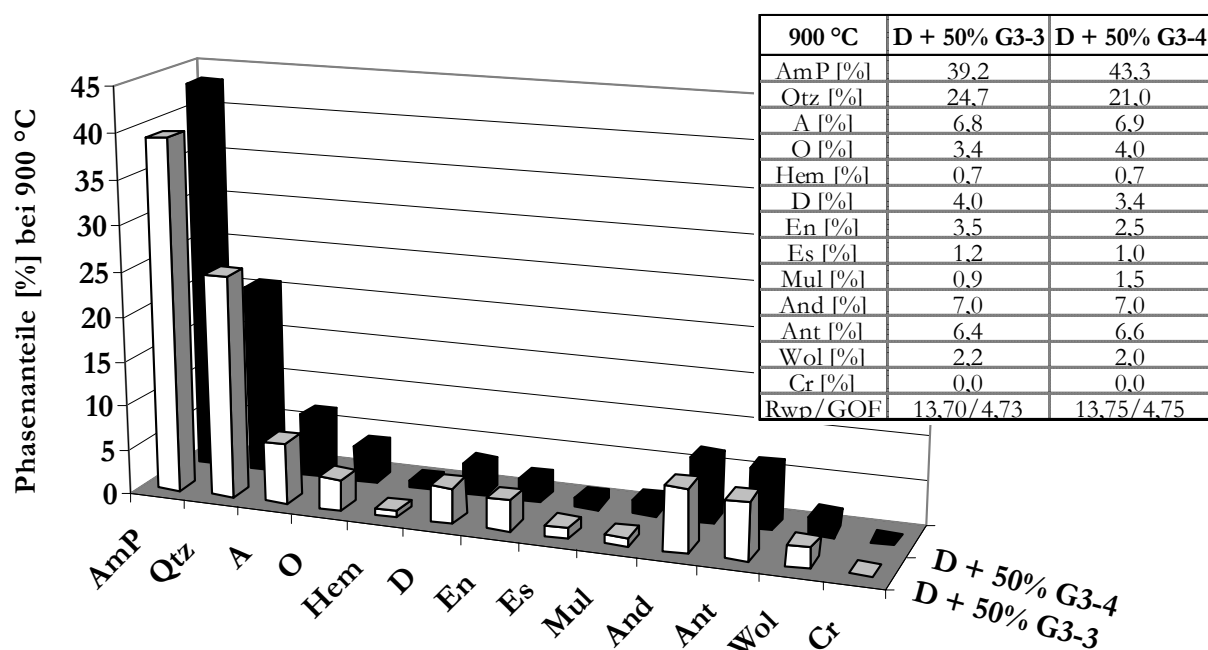


Anlage 3-57: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G3-1 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)


Anlage 3-58: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Zugabe von G3 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min); Einfluss des Aufbereitungsgrades von G3 (steigende Feinheit: G3-1 – G3-4 – G3-3)

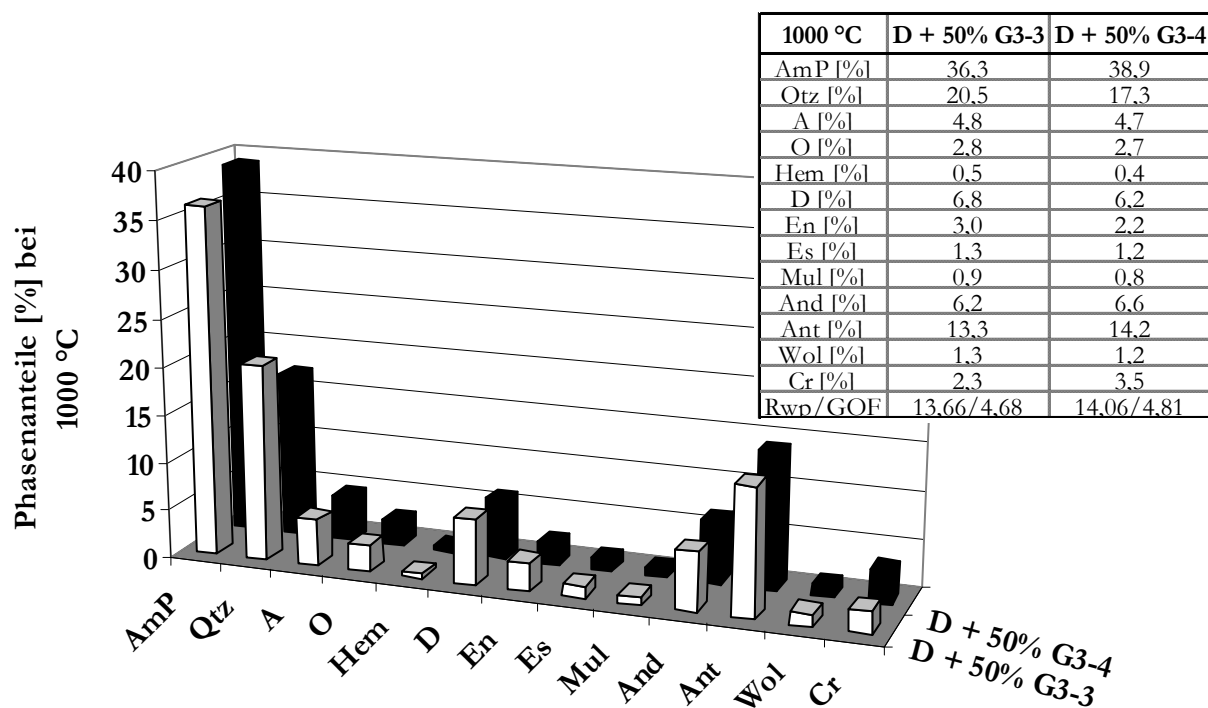


Anlage 3-59: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben durch Zugabe von G3 zum Ton D unter Variation des Aufbereitungsgrades (steigende Feinheit: G3-4 – G3-3; BT 900 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF_2 , Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O

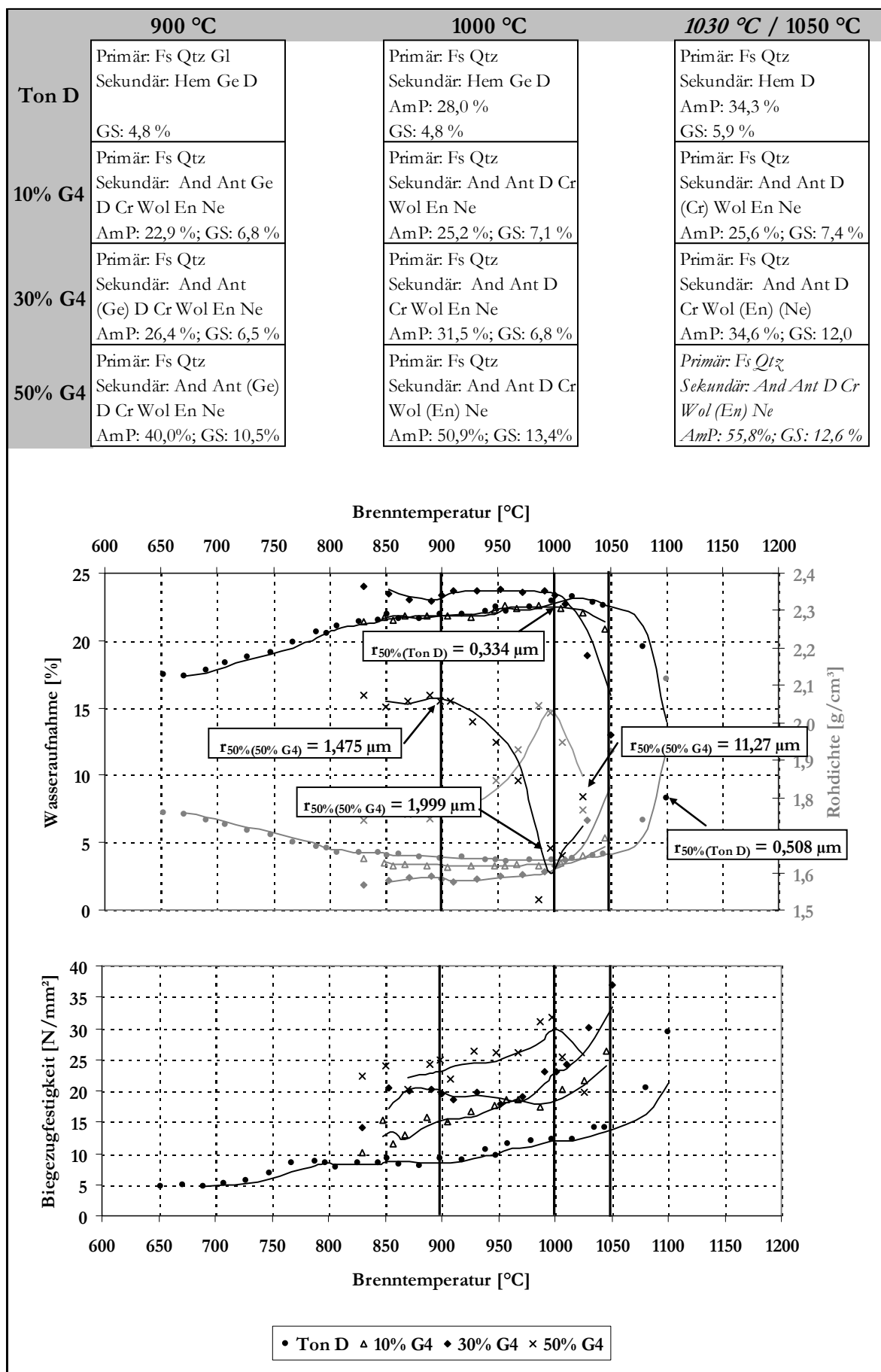


(0 0 2), Mul (1 1 1))

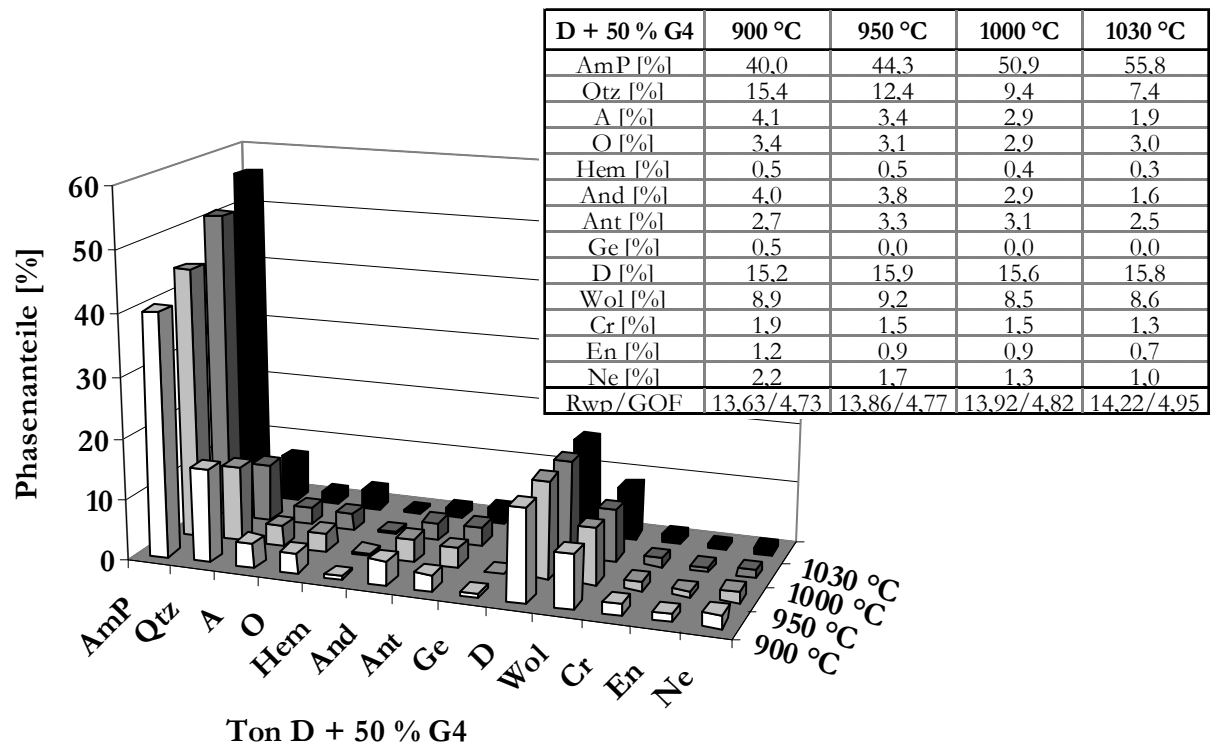
Anlage 3-60: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben durch Zugabe von G3 zum Ton D unter Variation des Aufbereitungsgrades (steigende Feinheit: G3-4 – G3-3; BT 1000 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF_2 , Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2), Mul (1 1 1))



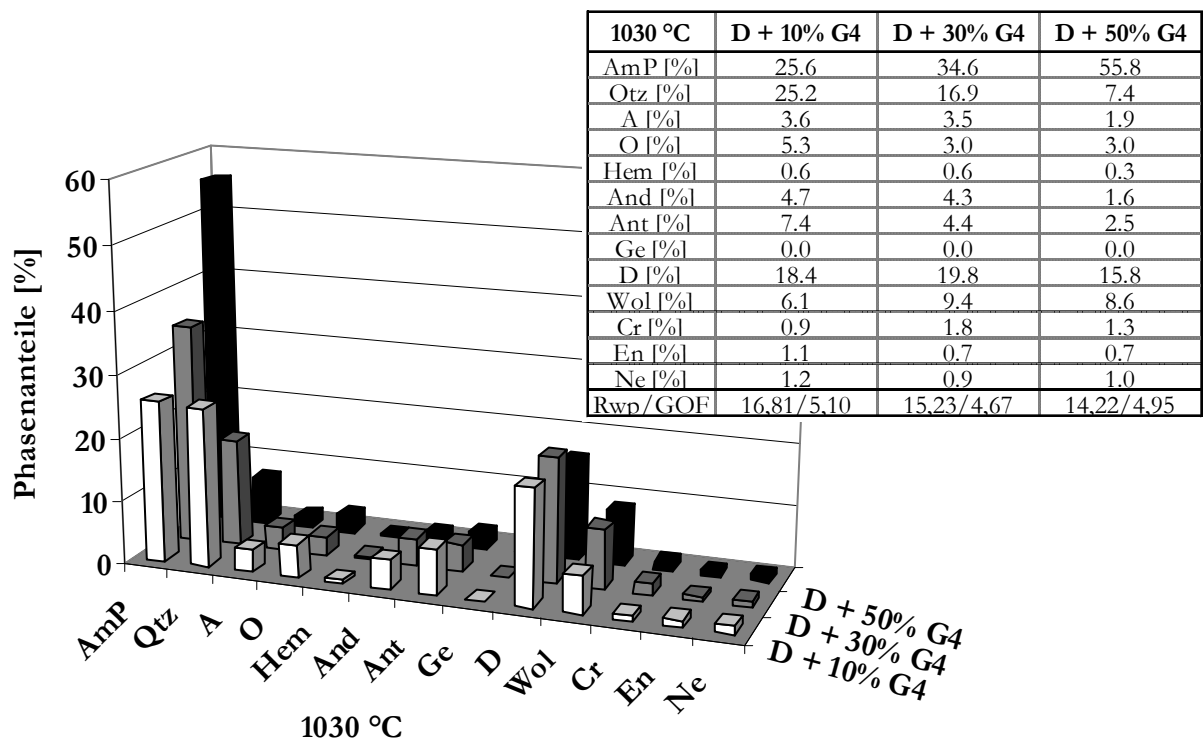
Anlage 3-61: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G4 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



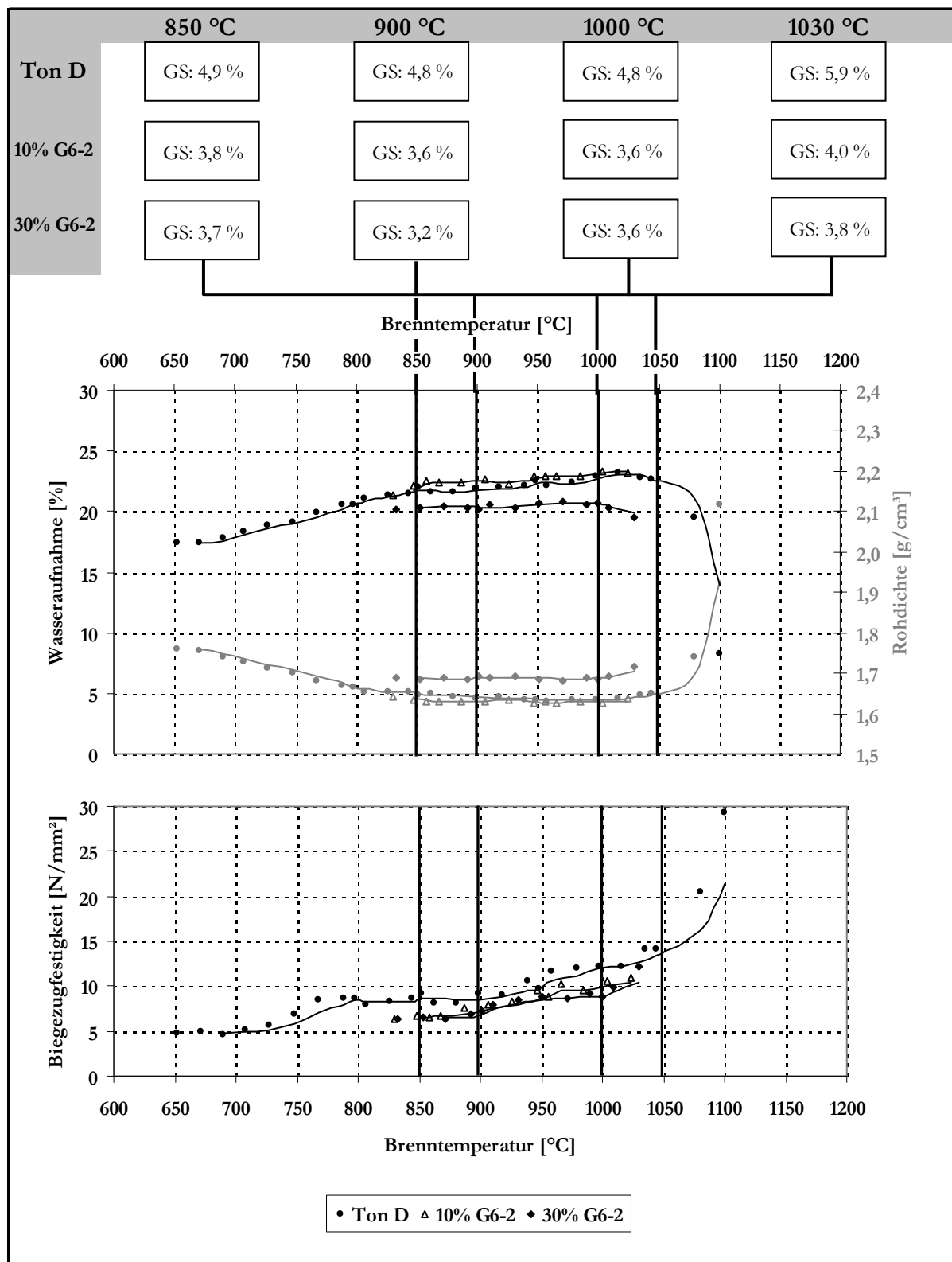
Anlage 3-62: Anteile an amorphen und Mineralphasen des Scherbens unter Zusatz von 50% G4 zum Ton D (XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2))



Anlage 3-63: Anteile an amorphen und Mineralphasen der Scherben unter Variation der Zugabemenge von G4 zum Ton D (BT 1030 °C, v_{AH} 2 K/min; XRD / Rietveld, Standard: 20% CaF₂, Verfeinerungsschritte: Vorzugsorientierung (h k l): Qtz (0 1 0), A (0 0 2), O (0 0 2))



Anlage 3-64: Entwicklung der Scherbeneigenschaften unter Variation der Zugabemenge von G6-2 zum Ton D (Gradientenbrand: ΔT 200 K, v_{AH} 2 K/min)



3.3 Mittlere Porenradien

Anlage 3-65: Mittlere Porenradien [µm] infolge Gesteinsmehlzusatz zu den Tonen A bis D (Quecksilberhochdruckporosimetrie AutoPore IV 9500, 0-206 MPa, Porenbereich 4 nm bis 210 µm)

Versatz	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
A				0,0076	0,0074	0,4375
50% S1-6	0,044			0,0867	0,1923	
50% S2		0,0373	0,0628	0,1048	0,1449	
10% S3	0,014	0,0159	0,0157	0,0172	0,0162	
30% S3	0,018	0,0212	0,0219	0,0279	0,0186	
50% S3	0,0268	0,0311	0,0372	0,0652	0,0630	
50% S4			0,0520	0,0914	0,1209	
50% S5			0,0588	0,1142	0,1806	
Versatz	850 °C	900 °C	950 °C	1010 °C	1050 °C	1100 °C
B	0,1303			0,7573	0,8751	0,0495
B+10% S3	0,2371	0,4240	0,6375	1,0697	1,5163	
B+30% S3	0,2455	0,3570	0,4940	0,7448	1,1451	
B+50% S3	0,2961	0,3360	0,5059	0,7039	0,9044	
Versatz		900 °C		1000 °C	1030 °C	1050 °C
C		0,1129		0,1316	0,0968	0,1199
10% S1-2					0,1367	
Versatz	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
D			0,3503	0,3338	0,4263	0,5077
D+10% S3	0,5091	0,5572	0,5747	0,7250	0,8786	
D+30% S3	0,4533	0,5331	0,5512	0,6562	0,7144	
D+50% S3	0,3597	0,4545	0,5029	0,5636	0,6932	
D+10% S4		0,5354	0,5570	0,6577	0,8194	
D+30% S4		0,5597	0,5844	0,6680	0,7941	
D+50% S4		0,6080	0,6282	0,6722	0,8385	
D+10% S5		0,6160	0,6574	0,7023	0,9100	
D+30% S5		0,6453	0,6792	0,7696	0,9729	
D+50% S5		0,6646	0,6740	0,7463	1,1128	
D+10% S1-6		0,6627	0,6822	0,8302	1,0021	
D+30% S1-6		0,6909	0,7149	0,8770	1,1466	
D+50% S1-6		0,7594	0,8105	0,8892	1,2626	

Anlage 3-66: Mittlere Porenradien [μm] infolge Glasmehlzusatz zu den Tonen A und D (Quecksilberhochdruckporosimetrie AutoPore IV 9500, 0-206 MPa, Porenbereich 4 nm bis 210 μm)

Versatz	800 °C	850 °C	875 °C	900 °C	1010 °C	1050 °C	1100 °C	
A					0,0076	0,0074	0,4375	
A+50% G1	0,0483	0,0801	0,0869					
A+50% G2	0,0505	0,0978		0,1411				
A+50% G4	0,0490	0,0719	0,0750					
Versatz	900 °C	950 °C	980 °C	1000 °C	1030 °C	1040 °C	1080 °C	1100 °C
D		0,3503		0,3338			0,4263	0,5077
D+10% G1						0,6038		
D+30% G1	0,4361					1,0734		
D+50% G1	1,5037	1,5845		nicht bestimmbar				
D+50% G2	1,7279	2,3745		nicht bestimmbar				
D+10% G3.1				0,3886				
D+30% G3.1				0,4503				
D+50% G3.1				0,6918				
D+50% G3.3	0,7115	0,9307	0,9831					
D+50% G3.4	0,9361	1,2132	1,3933					
D+10% G4	0,5720	0,6003		0,7069	0,8214			
D+30% G4	0,7590	1,0128		1,5247	2,0779			
D+50% G4	1,4750	2,0358		1,9995	11,2704			

3.4 Wasserlösliche Salze nach DIN EN 771-1

Anlage 3-67: Auszug aus DIN EN 771-1

„.....Gehalt an aktiven löslichen Salzen (LD-Ziegel)

Sieht der Verwendungszweck des Produktes nur einen begrenzten Schutz (z. B. durch eine dünne Putzschicht) vor, ist der Gehalt an aktiven löslichen Salzen auf der Grundlage der in Tabelle 1 angegebenen Klassen durch den Hersteller anzugeben. Sofern Mauerziegel aus einer Lieferung als Probe nach Anhang A entnommen und nach EN 772-5 geprüft werden, darf der Gehalt an wasserlöslichen Salzen den deklarierten Gehalt an aktiven löslichen Salzen nicht überschreiten.

Tabelle 1 — Klassengrenzwerte für den Gehalt an aktiven löslichen Salzen

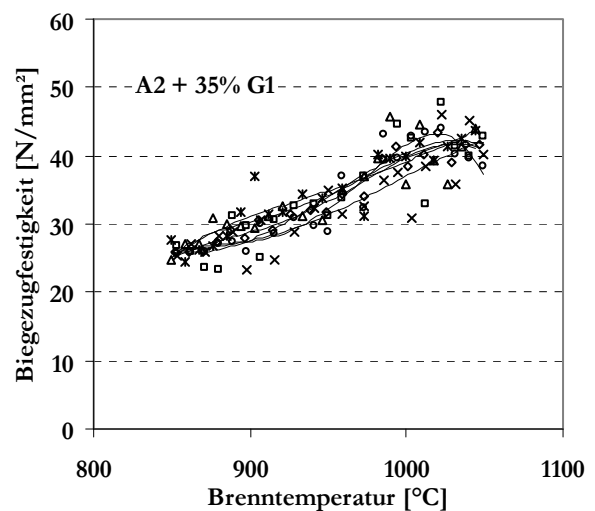
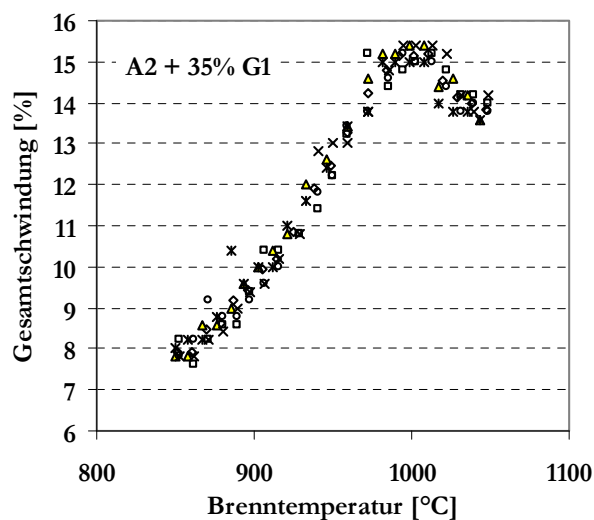
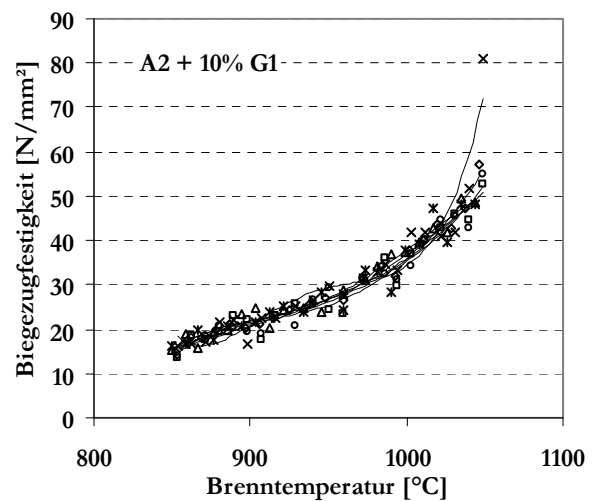
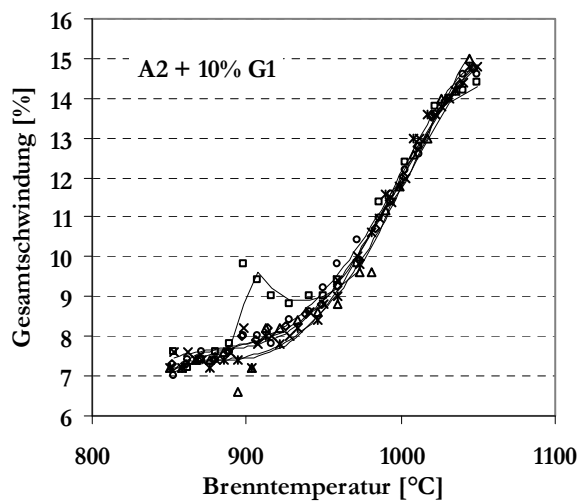
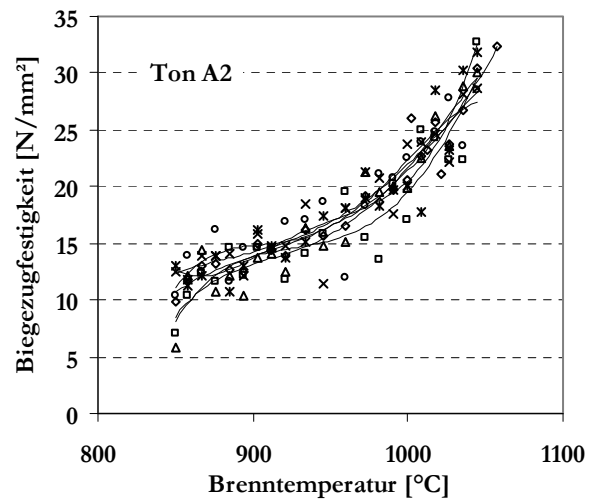
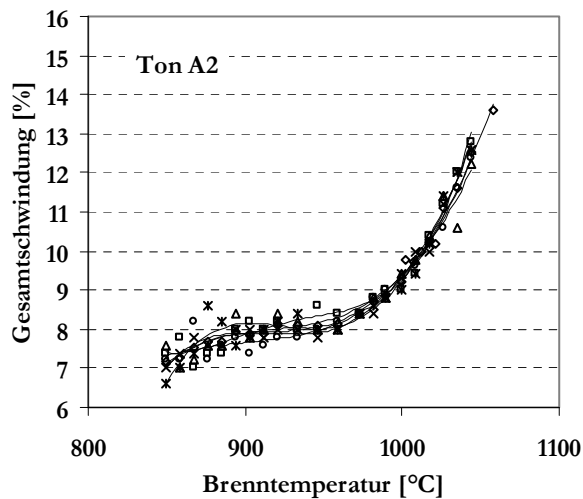
Klasse	Maximal zulässiger Salzgehalt als Masseanteil in %	
	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺
S0	keine Anforderung	keine Anforderung
S1	0,17	0,08
S2	0,06	0,03

ANMERKUNG 1 Sieht der Verwendungszweck des Produktes den vollständigen Schutz gegen das Eindringen von Wasser (z. B. durch eine dicke Schicht eines geeigneten Putzmörtels, eine Verkleidung, die innere Schale einer zweischaligen Wand, Innenwände) vor, bestehen keine Anforderungen bezüglich des Gehaltes an aktiven löslichen Salzen (S0). ...“

4 STATISTIK UND MATHEMATISCHE MODELLIERUNG

4.1 Reproduzierbarkeit Gradientenbrand

Anlage 4-1: Reproduzierbarkeit der Schwindmaße (Reihe li) und der Biegezugfestigkeiten (Reihe re) für die Versätze des Ton A2 ohne und mit 10 % bzw. 35 % G1 (Mittelwertbildung aus 5 Gradientenbränden, jeweils 850...1050 °C, v_{AH} 2 K/min)



4.2 Einfluss von Gesteinsmehlen

Anlage 4-2: Signifikante Variablen (x_i), Funktionen (x'_i) und resultierende Regressionsfunktion sowie standardisierte Regressionskoeffizienten β für den Einfluss von Gesteinsmehlen auf die Gesamtschwindigkeit (y_1); MATLAB 7.5.0 (R2007b)

Gesamtschwindigkeit [%] - Einfluss von Gesteinsmehlen						
signifikante Variablen		Funktion	standardisierte Regressionskoeffizienten			
Name	x_i		β			
			x	x^*OF_{Blaine}	x^*BT	$\exp(x)$
Quarz [%]	x_2	$f(x_2)=\beta_1x_2+\beta_2x_2x_{16}$	-0,52		-0,31	
Eisenminerale [%]	x_4	$f(x_4)=\beta_3x_4$	0,40			
Carbonate [%]	x_5	$f(x_5)=\beta_4x_5+\beta_5x_5x_{16}$	0,32		-0,34	
Kaolinit [%]	x_6	$f(x_6)=\beta_6x_6x_{11}+\beta_7x_6x_{16}$		-0,39	-0,40	
Chlorit [%]	x_7	$f(x_7)=\beta_8x_7+b_9x_7x_{11}+\beta_{10}x_7x_{16}$	-0,40	0,13	-0,12	
Glimmer [%]	x_8	$f(x_8)=\beta_{11}x_8x_{11}+\beta_{12}x_8x_{16}$		-0,13	0,13	
quellfähige TM [%]	x_9	$f(x_9)=\beta_{13}x_9x_{16}$			0,58	
organischer Anteil [%]	x_{10}	$f(x_{10})=\beta_{14}x_{10}+\beta_{15}x_{10}x_{16}$	0,19		-0,45	
spez. äußere OF [m ² /g]	x_{11}	$f(x_{11})=\beta_{16}x_{11}x_{16}$			0,35	
Brenntemperatur [°C]	x_{16}	$f(x_{16})=\beta_{17}\exp(x_{16}/120)$				0,39
multiple Regressionsfunktion	$y=a_0+a_1x_2+a_2x_4+a_3x_5+a_4x_6+a_5x_7+a_6x_8+a_7x_9+a_8x_{10}+a_9x_{11}+a_{10}x_{16}$					
korr. Bestimmtheitsmaß R^2	0,89					
Standardfehler	1,05					
Anzahl Messwerte	2209					

Anlage 4-3: Signifikante Variablen (x_i), Funktionen (x_i') und resultierende Regressionsfunktion sowie standardisierte Regressionskoeffizienten β für den Einfluss von Gesteinsmehlen auf die Biegezugfestigkeit (y_2); MATLAB 7.5.0 (R2007b)

Biegezugfestigkeit [N/mm ²] - Einfluss von Gesteinsmehlen						
signifikante Variablen		Funktion	standardisierte Regressionskoeffizienten β			
Name	x_i		x	x^*OF_{Blaine}	x^*BT	$\exp(x)$
Quarz [%]	x_2	$f(x_2) = \beta_1 x_2 x_{11}$		-1,78		
Feldspäte [%]	x_3	$f(x_3) = \beta_2 x_3 + \beta_3 x_3 x_{11} + \beta_4 x_3 x_{16}$	1,40	-0,36	-1,18	
Eisenminerale [%]	x_4	$f(x_4) = \beta_5 x_4 + \beta_6 x_4 x_{11} + \beta_7 x_4 x_{16}$	-1,08	0,61	0,65	
Carbonate [%]	x_5	$f(x_5) = \beta_8 x_5 + \beta_9 x_5 x_{11} + \beta_{10} x_5 x_{16}$	4,40	-1,57	-2,78	
Kaolinit [%]	x_6	$f(x_6) = \beta_{11} x_6 + \beta_{12} x_6 x_{11} + \beta_{13} x_6 x_{16}$	3,98	-6,91	-1,67	
Chlorit [%]	x_7	$f(x_7) = \beta_{14} x_7 + \beta_{15} x_7 x_{16}$	-2,53		1,51	
Glimmer [%]	x_8	$f(x_8) = \beta_{16} x_8 + \beta_{17} x_8 x_{11}$	0,89	-0,65		
quellfähige TM [%]	x_9	$f(x_9) = \beta_{18} x_9$	1,34			
organischer Anteil [%]	x_{10}	$f(x_{10}) = \beta_{19} x_{10} + \beta_{20} x_{10} x_{16}$	1,51		-2,30	
spez. äußere OF [m ² /g]	x_{11}	$f(x_{11}) = \beta_{21} x_{11} x_{11} + \beta_{22} x_{11} x_{16}$		1,73	3,33	
Brenntemperatur [°C]	x_{16}	$f(x_{16}) = \beta_{23} \exp(x_{16}/500)$				0,27
multiple Regressionsfunktion	$y = a_0 + a_1 x_2 + a_2 x_3 + a_3 x_4 + a_4 x_5 + a_5 x_6 + a_6 x_7 + a_7 x_8 + a_8 x_9 + a_9 x_{10} + a_{10} x_{11} + a_{11} x_{16}$					
korr. Bestimmtheitsmaß R^2	0,83					
Standardfehler	4,35					
Anzahl Messwerte	1304					

Anlage 4-4: Signifikante Variablen (x_i), Funktionen (x_i') und resultierende Regressionsfunktion sowie standardisierte Regressionskoeffizienten β für den Einfluss von Gesteinsmehlen auf die Wasseraufnahme (y_3); MATLAB 7.5.0 (R2007b)

Wasseraufnahme [%] - Einfluss von Gesteinsmehlen						
signifikante Variablen		Funktion	standardisierte Regressionskoeffizienten β			
Name	x_i		x	x^*OF_{Blaine}	x^*BT	$\exp(x)$
Quarz [%]	x_2	$f(x_2) = \beta_1 x_2 + \beta_2 x_2 x_{11} + \beta_3 x_2 x_{16}$	-1,29	2,91	0,97	
Feldspäte [%]	x_3	$f(x_3) = \beta_4 x_3 + \beta_5 x_3 x_{11} + \beta_6 x_3 x_{16}$	2,31	-1,86	0,92	
Eisenminerale [%]	x_4	$f(x_4) = \beta_7 x_4 + \beta_8 x_4 x_{11}$	-1,79	0,88		
Carbonate [%]	x_5	$f(x_5) = \beta_9 x_5 + \beta_{10} x_5 x_{16}$	-0,87		2,59	
Kaolinit [%]	x_6	$f(x_6) = \beta_{11} x_6 x_{11}$		7,12		
Chlorit [%]	x_7	$f(x_7) = \beta_{12} x_7 + \beta_{13} x_7 x_{11} + \beta_{14} x_7 x_{16}$	-0,76	1,49	-0,48	
Glimmer [%]	x_8	$f(x_8) = \beta_{15} x_8 + \beta_{16} x_8 x_{11}$	4,50	-1,17		
quellfähige TM [%]	x_9	$f(x_9) = \beta_{17} x_9 + \beta_{18} x_9 x_{11} + \beta_{19} x_9 x_{16}$	5,37	-3,83	-0,87	
organischer Anteil [%]	x_{10}	$f(x_{10}) = \beta_{20} x_{10} + \beta_{21} x_{10} x_{11} + \beta_{22} x_{10} x_{16}$	-3,74	1,64	2,00	
spez. äußere OF [m ² /g]	x_{11}	$f(x_{11}) = \beta_{23} x_{11} x_{11} + \beta_{24} x_{11} x_{16}$		-1,22	-0,71	
Brenntemperatur [°C]	x_{16}	$f(x_{16}) = \beta_{25} \exp(x_{16}/300)$				-0,92
multiple Regressionsfunktion	$y = a_0 + a_1 x_2 + a_2 x_3 + a_3 x_4 + a_4 x_5 + a_5 x_6 + a_6 x_7 + a_7 x_8 + a_8 x_9 + a_9 x_{10} + a_{10} x_{11} + a_{11} x_{16}$					
korr. Bestimmtheitsmaß R^2	0,85					
Standardfehler	2,22					
Anzahl Messwerte	1303					

4.3 Einfluss von Glasmehlen

Anlage 4-5: Signifikante Variablen (x_i), Funktionen (x'_i) und resultierende Regressionsfunktion sowie standardisierte Regressionskoeffizienten β für den Einfluss von Glasmehlen auf die Biegezugfestigkeit (y_2); MATLAB 7.5.0 (R2007b)

Biegezugfestigkeit [N/mm ²] - Einfluss von Glasmehlen					
signifikante Variablen		Funktion			
Name	x_i		x^*OF_{Blaine}	x^*BT	$\exp(x)$
Quarz [%]	x_2	$f(x_2) = \beta_{1x_2x_{16}} + \beta_{2x_2x_{21}}$	-29,72	18,29	
Feldspäte [%]	x_3	$f(x_3) = \beta_{3x_3x_{16}} + \beta_{4x_3x_{21}}$	7,17	-21,17	
Eisenminerale [%]	x_4	$f(x_4) = \beta_{5x_4x_{16}} + \beta_{6x_4x_{21}}$	13,59	-10,99	
Carbonate [%]	x_5	$f(x_5) = \beta_{7x_5x_{16}} + \beta_{8x_5x_{21}}$	27,35	-14,99	
Kaolinit [%]	x_6	$f(x_6) = \beta_{9x_6x_{16}} + \beta_{10x_6x_{21}}$	1,95	-6,79	
Glimmer [%]	x_8	$f(x_8) = \beta_{11x_8x_{21}}$		13,90	
quellfähige TM [%]	x_9	$f(x_9) = \beta_{12x_9x_{21}}$		7,09	
Netzwerkbildner (Si, P, B) [%]	x_{10}	$f(x_{10}) = \beta_{13x_{10}x_{16}} + \beta_{14x_{10}x_{21}}$	-8,94	4,14	
einwertige Netzwerkwandler (Na, K) [%]	x_{11}	$f(x_{11}) = \beta_{15x_{11}x_{16}} + \beta_{16x_{11}x_{21}}$	6,10	-3,51	
Zwischenoxide (Al, Ti) [%]	x_{13}	$f(x_{13}) = \beta_{17x_{13}x_{16}} + \beta_{18x_{13}x_{21}}$	8,73	-4,16	
Verunreinigungen (Fe, Mn, S) [%]	x_{14}	$f(x_{13}) = \beta_{19x_{14}x_{16}}$	0,18		
organischer Anteil [%]	x_{15}	$f(x_{15}) = \beta_{20x_{15}x_{16}} + \beta_{21x_{15}x_{21}}$	1,61	-0,97	
spez. äußere OF [m ² /g]	x_{16}	$f(x_{16}) = \beta_{22x_{16}x_{21}}$		1,23	
Brenntemperatur [°C]	x_{21}	$f(x_{21}) = \beta_{23}\exp(x_{21}/100)$			0,26
multiple Regressionsfunktion		$y = a_0 + a_1x_2 + a_2x_3 + a_3x_4 + a_4x_5 + a_5x_6 + a_6x_8 + a_7x_9 + a_8x_{10} + a_9x_{11} + a_{10}x_{13} + a_{11}x_{14} + a_{12}x_{15} + a_{13}x_{16} + a_{14}x_{21}$			
korr. Bestimmtheitsmaß R^2		0,86			
Standardfehler		4,30			
Anzahl Messwerte		1259			

Anlage 4-6: Signifikante Variablen (x_i), Funktionen ($f(x_i)$) und resultierende Regressionsfunktion sowie standardisierte Regressionskoeffizienten β für den Einfluss von Glasmehlen auf die Wasseraufnahme nach dem Brand (y_2); MATLAB 7.5.0 (R2007b)

Wasseraufnahme [%] - Einfluss von Glasmehlen					
signifikante Variablen		Funktion			
Name	x_i		$x \cdot \text{OF}_{\text{Blaine}}$	$x \cdot \text{BT}$	$\exp(x)$
Quarz [%]	x_2	$f(x_2) = \beta_{1x_2x_{16}} + \beta_{2x_2x_{21}}$	-37,81	77,19	
Feldspäte [%]	x_3	$f(x_3) = \beta_{3x_3x_{16}} + \beta_{4x_3x_{21}}$	-28,19	70,07	
Eisenminerale [%]	x_4	$f(x_4) = \beta_{5x_4x_{21}}$		-8,85	
Carbonate [%]	x_5	$f(x_5) = \beta_{6x_5x_{16}} + \beta_{7x_5x_{21}}$	36,23	-66,31	
Kaolinit [%]	x_6	$f(x_6) = \beta_{8x_6x_{16}} + \beta_{9x_6x_{21}}$	-26,99	30,58	
Glimmer [%]	x_8	$f(x_8) = \beta_{10x_8x_{16}} + \beta_{11x_8x_{21}}$	44,66	-111,56	
quellfähige TM [%]	x_9	$f(x_9) = \beta_{12x_9x_{16}} + \beta_{13x_9x_{21}}$	38,28	-43,36	
Netzwerkbildner (Si, P, B) [%]	x_{10}	$f(x_{10}) = \beta_{14x_{10}x_{16}} + \beta_{15x_{10}x_{21}}$	-5,51	16,11	
einwertige Netzwerkandler (Na, K) [%]	x_{11}	$f(x_{11}) = \beta_{16x_{11}x_{16}} + \beta_{17x_{11}x_{21}}$	3,99	-10,38	
zweiwertige Netzwerkandler (Ca, Mg, Ba) [%]	x_{12}	$f(x_{12}) = \beta_{18x_{12}x_{21}}$		-4,47	
Zwischenoxide (Al, Ti) [%]	x_{13}	$f(x_{13}) = \beta_{19x_{13}x_{16}} + \beta_{20x_{13}x_{21}}$	6,99	-11,61	
Verunreinigungen (Fe, Mn, S) [%]	x_{14}	$f(x_{14}) = \beta_{21x_{14}x_{21}}$		-0,71	
organischer Anteil [%]	x_{15}	$f(x_{15}) = \beta_{22x_{15}x_{16}} + \beta_{23x_{15}x_{21}}$	1,64	-2,57	
spez. äußere OF [m ² /g]	x_{16}	$f(x_{16}) = \beta_{24x_{16}x_{21}}$		-2,23	
Brenntemperatur [°C]	x_{21}	$f(x_{21}) = \beta_{25} \exp(x_{21}/100)$			-0,55
multiple Regressionsfunktion	$y = a_0 + a_1x_2 + a_2x_3 + a_3x_4 + a_4x_5 + a_5x_6 + a_6x_8 + a_7x_9 + a_8x_{10} + a_9x_{11} + a_{10}x_{12} + a_{11}x_{13} + a_{12}x_{14} + a_{13}x_{15} + a_{14}x_{16} + a_{15}x_{21}$				
korr. Bestimmtheitsmaß R^2	0,83				
Standardfehler	2,84				
Anzahl Messwerte	1219				

5 MATERIALINTENSITÄTSANALYSE

Anlage 5-1: Absenkung von Stoff- und Energieeinsätzen infolge der Zugabe von 10 % Diabasmehl S2 zum Ton A (ohne Transport); MI-Faktoren für Ziegel ohne Sekundärrohstoffe nach Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie (2003)

Berechnungsbogen: Herstellung von Vormauerziegeln unter Einsatz von 10 % Diabasmehl S2 (ohne Transport)								
Daten beziehen sich auf: 1000 kg Ziegel								
Bezeichnung Stoff/Vorprodukt Einheit Menge			abiotisches Material		Wasser		Luft	
			MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt
Vollziegel	kg	1.000,0	2,11	2.110,0	5,70	5.700,0	0,047	47,00
-10% von 1120 kg	kg	-112,0	k. A.	-112,0				
-11% Anmachwasser	kg	-24,6			1,00	-24,6		
- spezif. Wärmebedarf	MJ	-224,0	1,22	-273,3	0,50	-112,0	0,002	-0,45
Σ				1.724,7		5.563,4		46,55

Anlage 5-2: Stoff- und Energieeinsätze infolge der Zugabe von 10 % Diabasmehl S2 zum Ton A – maximale Transportentfernungen unter der Annahme gleich bleibender Ressourcenverbräuche im Vergleich zur Herstellung von 1 t Ziegel ohne Sekundärmaterial

Berechnungsbogen: Herstellung von Vormauerziegeln unter Einsatz von 10 % Diabasmehl S2 - Entfernungsermittlung								
Daten beziehen sich auf: 1000 kg Ziegel								
Bezeichnung Stoff/Vorprodukt Einheit Menge			abiotisches Material		Wasser		Luft	
			MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt
Vollziegel	kg	1.000,0	2,11	2.110,0	5,70	5.700,0	0,047	47,00
-10% von 1120 kg	kg	-112,0	k. A.	-112,0				
-11% Anmachwasser	kg	-24,6			1,00	-24,6		
- spezif. Wärmebedarf	MJ	-224,0	1,22	-273,3	0,50	-112,0	0,002	-0,45
Transport + Infrastruktur	km	4.018,7	0,86	385,3				
		200,4			6,09	136,6		
		33,6					0,119	0,45
Σ				2.110,0		5.700,0		47,00

Anlage 5-3: Absenkung von Stoff- und Energieeinsätzen infolge der Zugabe von 25 % Diabasmehl S2 zum Ton A (ohne Transport); MI-Faktoren für Ziegel ohne Sekundärrohstoffe nach Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie (2003)

Berechnungsbogen: Herstellung von Vormauerziegeln unter Einsatz von 25 % Diabasmehl S2 (ohne Transport) Daten beziehen sich auf: 1000 kg Ziegel								
Bezeichnung Stoff/Vorprodukt Einheit Menge			abiotisches Material		Wasser		Luft	
			MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt	MI-Faktor kg/Einheit	kg/Einheit Haupt- produkt
Vollziegel	kg	1.000,0	2,110	2.110,0	5,700	5.700,0	0,047	47,00
-25% von 1120 kg	kg	-280,0	k. A.	-280,0				
-16% Anmachwasser	kg	-35,8			1,000	-35,8		
- spezif. Wärmebedarf	MJ	-504,0	1,220	-614,9	0,500	-252,0	0,002	-1,01
Σ				1.215,1		5.412,2		45,99

Anlage 5-4: Stoff- und Energieeinsätze infolge der Zugabe von 25 % Diabasmehl S2 zum Ton A – maximale Transportentfernungen unter der Annahme gleich bleibender Ressourcenverbräuche im Vergleich zur Herstellung von 1 t Ziegel ohne Sekundärmaterial

Berechnungsbogen: Herstellung von Vormauerziegeln unter Einsatz von 25 % Diabasmehl S2 - Entfernungsermittlung								
Daten beziehen sich auf: 1000 kg Ziegel								
			abiotisches Material		Wasser		Luft	
Bezeichnung			MI-Faktor	kg/Einheit	MI-Faktor	kg/Einheit	MI-Faktor	kg/Einheit
Stoff/Vorprodukt	Einheit	Menge	kg/Einheit	Haupt- produkt	kg/Einheit	Haupt- produkt	kg/Einheit	Haupt- produkt
Vollziegel	kg	1.000,0	2,110	2.110,0	5,700	5.700,0	0,047	47,00
-25% von 1120 kg	kg	-280,0	k. A.	-280,0				
-16% Anmachwasser	kg	-35,8			1,000	-35,8		
- spezif. Wärmebedarf	MJ	-504,0	1,220	-614,9	0,500	-252,0	0,002	-1,01
Transport + Infrastruktur	km	3.733,6	0,856	894,9				
		168,9			6,087	287,8		
		30,3					0,119	1,01
Σ				2.110,0		5.700,0		47,00